

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Получение титаната бария с использованием гидротермального синтеза и исследование его свойств

УДК 661.844.091

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ91	Сапожникова Анастасия Сергеевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Директор НИЦ ФМКМ ИШХБМТ	Сурменев Роман Анатольевич	д.т.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Якимова Татьяна Борисовна	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Романова Светлана Владимировна			

По разделу на английском языке

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ ШБИП	Кобзева Надежда Александровна	к.п.н		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП 18.04.01 Химическая технология	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Пестряков А.Н.	д.х.н., профессор		

Томск – 2021 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
18.04.01 Химическая технология
_____ А.Н. Пестряков
15.03.2021 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ91	Сапожникова Анастасии Сергеевне

Тема работы:

Получение титаната бария с использованием гидротермального синтеза и исследование его свойств

Утверждена приказом директора (дата, номер)

№ 103-25/с от 13.04.2021

Срок сдачи студентом выполненной работы:

11.06.2021 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).

Объектом исследования является титанат бария, полученный с использованием гидротермального синтеза.

Затраты на выполнение исследовательской работы минимальны, что говорит об экономической выгоде проведенного исследования.

Выполнение работы не сопровождается выбросами отравляющих веществ в окружающую среду.

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов

(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи

1. Обзор литературы
2. Экспериментальная часть
3. Анализ и обсуждение полученных результатов
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

<i>исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>		5. Социальная ответственность 6. Заключение	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>			
Раздел		Консультант	
Социальная ответственность		Старший преподаватель, Романова Светлана Владимировна	
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение		Доцент ОСГН ШБИП, к.э.н., Якимова Татьяна Борисовна	
Раздел ВКР на иностранном языке		Доцент ОИЯ ШБИП, к.п.н., Кобзева Надежда Александровна	
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:			
1 Обзор литературы			

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	15.03.2021 г.
---	---------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Директор НИЦ ФМКМ ИШХБМТ	Сурменев Роман Анатольевич	д.т.н., доцент		15.03.2021

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ91	Сапожникова Анастасия Сергеевна		15.03.2021

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ91	Сапожникова Анастасии Сергеевне

Школа	ИШХБМТ	Отделение школы (НОЦ)	
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов проводимого исследования: материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость выполняемых работ, материальных ресурсов, согласно применяемой техники и технологии, в соответствии с рыночными ценами. Оклады в соответствии с окладами сотрудников «НИ ТПУ»
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	- районный коэффициент – 1,3; - накладные расходы – 16%.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Общая система налогообложения. Отчисления во внебюджетные фонды – 30,2%

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала инженерных решений (ИР)	Анализ конкурентных технических решений
2. Планирование и формирование бюджета проекта	Формирование плана и графика проекта: - определение структуры работ; - определение трудоемкости работ. Формирование бюджета затрат проекта.
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности проекта	Расчет показателей сравнительной эффективности проекта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	15.02.2021
---	-------------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСТН	Якимова Татьяна Борисовна	К.Э.Н.		15.02.2021

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ91	Сапожникова Анастасия Сергеевна		15.02.2021

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ91	Сапожниковой Анастасии Сергеевне

Школа	ИШХБМТ	Отделение (НОЦ)	
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Тема ВКР:

Получение титаната бария с использованием гидротермального синтеза и исследование его свойств	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p>Объект исследования – белое порошкообразное вещество – титанат бария, полученное методом гидротермального синтеза из порошка оксида титана (IV) и раствора гидроксида бария.</p> <p>Рабочая зона - химическая лаборатория с вытяжкой площадью 84м². Окраска потолка и стен светлая, пол – темный, освещение смешанное.</p> <p>Области применения объекта исследования:</p> <ul style="list-style-type: none"> • биомедицина (включая имплантаты in vivo, имплантируемые датчики давления и имплантаты слуховых аппаратов); • керамические конденсаторы (в том числе многослойные); • пьезоэлектрические элементы; • резисторы с положительным температурным коэффициентом и другие области пьезоэлектрических применений.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 №197-ФЗ (ред. от 09.03.2021). 2. Федеральный закон № 426-ФЗ от 28.12.2013 г.
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	<ol style="list-style-type: none"> 1. Отклонение показателей микроклимата в закрытом помещении 2. Повышенный уровень ультразвука 3. Недостаточная освещённость рабочей зоны 4. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека 5. Нервно-психические перегрузки, монотонность трудового процесса
3. Экологическая безопасность:	<ul style="list-style-type: none"> • выбросы вредных веществ в атмосферу; • загрязнение водостоков; • утилизация ТБО, люминесцентных ламп, металлоконструкции (замена сломанного оборудования).
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<p>Перечень наиболее возможных ЧС: пожар, взрыв, разрушение зданий в результате разрядов атмосферного электричества.</p> <p>Наиболее актуальная ЧС – возникновение пожара.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	15.03.2021
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Романова Светлана Владимировна			15.03.2021

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ91	Сапожникова Анастасия Сергеевна		15.03.2021

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Уровень образования магистратура
Период выполнения весенний семестр 2020/2021 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	11.06.2021 г.
--	---------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
22.03.2021 г.	Разработка раздела «Введение»	10
05.04.2021 г.	Разработка раздела «Обзор литературы»	10
19.04.2021 г.	Разработка раздела «Экспериментальная часть»	10
10.05.2021 г.	Разработка раздела «Анализ и обсуждение полученных результатов».	10
24.05.2021 г.	Разработка разделов «Социальная ответственность» и «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	10
04.06.2021 г.	Оформление ВКР	10
16.06.2021 г.	Представление ВКР	40

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Директор НИЦ ФМКМ ИШХБМТ	Сурменев Роман Анатольевич	д.т.н., доцент		15.03.2021

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП 18.04.01 Химическая технология	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Пестряков А.Н.	д.х.н., профессор		15.03.2021

**Планируемые результаты освоения ООП
«Перспективные химические и биомедицинские технологии»**

Код компетенции	Наименование компетенции
Общекультурные (универсальные) компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языках (-ах), для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способен определить и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Готовность к коммуникации в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности;
ОПК(У)-2	Готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия;
ОПК(У)-3	Способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки
ОПК(У)-4	Готовность к использованию методов математического моделирования материалов и технологических процессов, к теоретическому анализу и экспериментальной проверке теоретических гипотез;
ОПК(У)-5	Готовность к защите объектов интеллектуальной собственности и коммерциализации прав на объекты интеллектуальной собственности
Профессиональные компетенции выпускников	
ПК(У)-1	Способность организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок, разрабатывать задания для исполнителей
ПК(У)-2	Готовность к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи
ПК(У)-3	Способность использовать современные приборы и методики, организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты
ПК(У)-18	Способность и готовность к созданию новых экспериментальных установок для проведения лабораторных практикумов
ПК(У)-19	Готовность к разработке учебно-методической документации для реализации образовательных программ
ДПК(У)-1	Готовность к созданию химических соединений, материалов и изделий биомедицинского назначения и (или) их физико-химического анализа с учетом требований охраны здоровья и безопасности труда, защиты окружающей среды.

Реферат

Выпускная квалификационная работа включает 80 с., 12 рис., 20 табл., 60 источников, 1 прил.

Ключевые слова: титанат бария, пьезокерамика, керамические конденсаторы, имплантаты, гидротермальный синтез.

Объектом исследования является пьезоэлектрический материал – титанат бария, полученный с использованием двухстадийного гидротермального синтеза.

Цель работы: изучить влияние прекурсора титаната натрия в форме нановолокон и микростержней на синтез чистого титаната бария с использованием гидротермального синтеза.

В процессе работы был проведен двухстадийный гидротермальный синтез, в котором на первой стадии был получен прекурсор – титанат натрия в форме нанопроволок и микростержней, а на второй стадии – титанат бария. При получении конечного продукта варьировались такие параметры синтеза, как температура, щелочность и время. Морфология прекурсора и конечного продукта исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Фазовый состав исследовался методом рентгенофлуоресцентного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии).

В результате исследования был получен титанат бария с различным содержанием побочных продуктов в зависимости от варьируемых параметров. При различном времени синтеза были получены кубическая, смесь кубической и тетрагональной и тетрагональная фазы.

Область применения: электроника и микроэлектроника (датчики, исполнительные механизмы, конденсаторы), биомедицина (имплантаты).

Экономическая эффективность/значимость работы: варьирование параметров гидротермального синтеза позволило сформировать нано- и микроструктуры титанат бария с различными морфологиями и фазовой композицией для различных применений от биомедицины до микроэлектроники.

Обозначения и сокращения

ВКР – выпускная квалификационная работа

НТИ – научно-техническое исследование

РФА –рентгенофлуоресцентный анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

Оглавление

Реферат	9
Обозначения и сокращения	10
Введение	14
1 Обзор литературы	15
1.1 Титанат бария (BaTiO_3)	15
1.1.1 Структура и свойства	15
1.1.2 Применение титаната бария	17
1.1.3 Способы получения титаната бария	18
1.2 Получение титаната бария с использованием гидротермального синтеза	18
2 Экспериментальная часть	22
2.1 Гидротермальный синтез	22
2.1.1 Первая стадия синтеза (синтез прекурсора)	22
2.1.2 Вторая стадия синтеза (синтез титаната бария)	22
2.2. Характеристика синтезированных образцов	23
3 Анализ и обсуждение полученных результатов	24
3.1. Свойства прекурсора Ti	24
3.2. Эволюция морфологии синтезированного BaTiO_3	25
3.3. Фазовый состав BaTiO_3	31
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	39
4.1 Структура работ в рамках научного исследования	40
4.2 Определение трудоемкости выполнения работ	41
4.3 Разработка графика проведения научного исследования	43
4.4 Бюджет научно-технического исследования	44

4.4.1 Расчет материальных затрат	44
4.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ	45
4.4.3 Заработная плата исполнителей темы	46
4.4.4 Отчисления во внебюджетные фонды	47
4.4.5 Расчёт амортизационных отчислений	48
4.4.6 Расчет затрат на электроэнергию	49
4.4.7 Расчет затрат на научные и производственные командировки	50
4.4.8 Накладные расходы	50
4.4.9 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта .	50
4.5 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	51
Вывод по разделу	53
5 Социальная ответственность	54
Введение	54
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	54
5.2 Производственная безопасность	57
5.2.1 Отклонение показателей микроклимата в закрытом помещении	58
5.2.2 Повышенный уровень ультразвуковых колебаний (воздушного и контактного ультразвука)	59
5.2.3 Недостаточная освещенность	60
5.2.4 Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	62
5.2.5 Нервно-психические перегрузки, монотонность трудового процесса.	63
5.3 Экологическая безопасность	64
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	65

Вывод по разделу	66
Заключение	67
Список использованных источников:	68
Приложение А	74

Введение

В последние двадцать лет перовскитные структуры, в том числе титанат бария (BaTiO_3), как один из самых популярных бессвинцовых материалов, привлекают большое внимание в качестве керамических наполнителей в композитных пьезоэлектрических генераторах. Было высказано предположение, что анизотропные частицы титаната бария могут обеспечивать гораздо более высокую электрическую мощность, чем их изотропные аналоги, из-за зависящей от размера диэлектрической восприимчивости и эффектов фазового перехода [1].

Понимание механизма роста перовскитных наноструктур BaTiO_3 с заданными свойствами важно для различных практических приложений.

В настоящее время существует не так много литературных источников, сообщающих о морфологии наноструктуры BaTiO_3 , изменениях фазового состава и соответствующих механизмах роста в различных гидротермальных условиях, таких как температура, время и щелочность [2].

Известно, что в условиях гидротермальной обработки титанаты щелочных металлов кристаллизуются в одномерные (1D) нановолокна или слоистые наностержневые структуры [3–5]. На основании этого было изучено их ионообменное превращение в другие желаемые титанаты, такие как BaTiO_3 [6,7,8].

В данном исследовании для получения анизотропных микростержней, нано-/микрочастиц BaTiO_3 и их агрегатов использовался двухэтапный гидротермальный синтез, в котором для получения фазово-чистого титаната бария на втором этапе варьировались следующие параметры: время реакции, концентрация Ba^{2+} и температура синтеза [6,7,8,9].

Основная цель исследования – изучить влияние прекурсоров титаната натрия в форме микростержней и нановолокон на синтез чистого титаната бария с помощью гидротермальной обработки, что, насколько нам известно, было выполнено впервые [10].

1 Обзор литературы

Сегнетоэлектрические материалы имеют решающее значение для современного технологического общества, а наноструктурированные сегнетоэлектрические материалы важны для уменьшения масштаба устройств. Поэтому контролируемый и воспроизводимый синтез этих материалов имеет огромное значение. Гидротермальный синтез - это хорошо зарекомендовавший себя путь синтеза с большим пространством параметров для оптимизации, но для полного использования и контроля необходимо лучшее понимание механизмов зарождения и роста [11].

1.1 Титанат бария (BaTiO_3)

Учитывая ограничения на использование свинцовых керамик состава $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ из-за их токсичности со стороны свинца, было проведено множество исследований по бессвинцовым альтернативам. Было выявлено, что наиболее успешной альтернативой является керамика на основе титаната бария (BaTiO_3). Показаны положительные результаты при применении данной керамики в костных имплантатах: проведенные исследования подтвердили улучшение роста остеобластов за счет включения в состав имплантата пьезоэлектрических элементов BaTiO_3 [11]. Таким образом, на основе титаната бария получают бессвинцовую пьезоэлектрическую керамику, которая на данный момент является лучшей альтернативой керамике из свинца.

1.1.1 Структура и свойства

BaTiO_3 уже много лет представляет технологический интерес благодаря своим сегнетоэлектрическим свойствам при температуре ниже 125°C (энергонезависимая сегнетоэлектрическая память), пьезо- и пирозлектричеству (гидролокатор, детекторы, костные имплантаты), а также высокой диэлектрической проницаемости и низким диэлектрическим потерям (конденсаторы, термисторы, преобразователи) [11].

Главными характеристиками керамики, полученной на основе титаната бария, являются биосовместимость, высокая твёрдость, изолирующие свойства

теплоты и электричества, термическая и коррозионная стойкость. Немаловажным свойством всех керамических материалов является стойкость к воздействию высоких (свыше 500 °С) температур. Кроме того, керамика на основе титаната бария имеет самые высокие для чистых бессвинцовых керамик показатели пьезоэлектрической константы d_{33} .

Среди недостатков, ограничивающих применение керамики, например, в медицине, её хрупкость и ломкость [12].

Титанат бария имеет несколько модификаций. В параэлектрическом состоянии он обладает кубической структурой (тип перовскит ABO_3). Элементарная ячейка перовскитной решетки показана на рисунке 1.

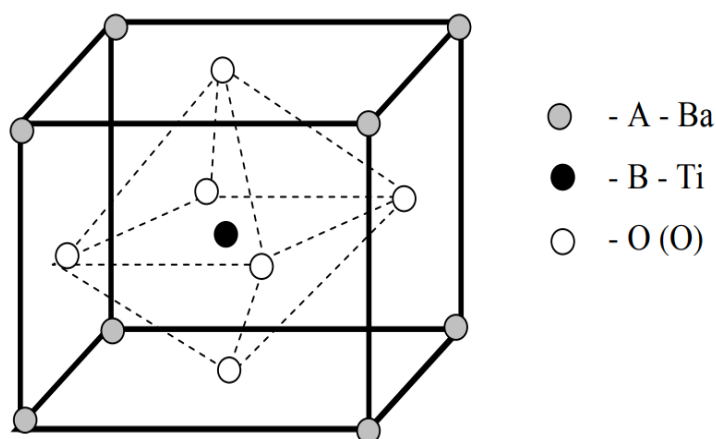


Рисунок 1 - Элементарная кристаллическая ячейка $BaTiO_3$

В центре куба расположен атом Ti , в вершинах – атомы Ba , а в центре каждой грани – атомы O . При таком расположении атомов в элементарной ячейке «центр тяжести» положительных и отрицательных зарядов совпадает, и дипольный момент ячейки равен нулю. Эта фаза является неполярной фазой. В параэлектрической фазе в $BaTiO_3$ нет «готовых» дипольных моментов. При температуре несколько выше 100 °С в $BaTiO_3$ происходит фазовый переход, и структура становится тетрагональной. Тетрагональная элементарная ячейка получается в результате искажения кубической ячейки: одно ребро куба удлиняется и становится тетрагональной осью; два других ребра сокращаются,

но остаются равными друг другу по размерам. Это искажение кубической ячейки схематически показано на рисунке 2 (б).

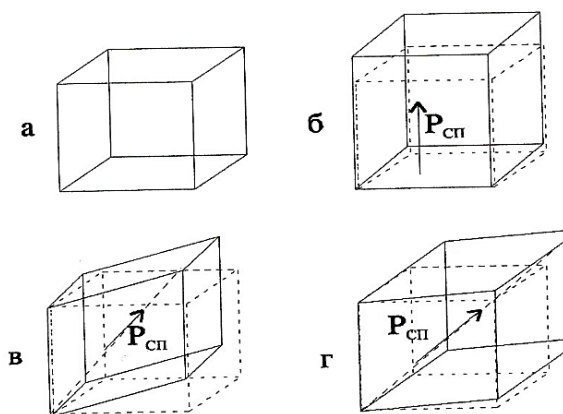


Рисунок 2 - Элементарные ячейки четырех фаз кристалла $BaTiO_3$.

а) кубическая, стабильная выше $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) тетрагональная, стабильна между $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, в) ромбическая, стабильна между $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, г) ромбоэдрическая, стабильна ниже $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$

Атом титана в этой структуре имеет два равновесных положения вдоль тетрагональной оси, что и определяет появление дипольного момента элементарной ячейки. Полярное направление, таким образом, параллельно тем или иным ребрам кубической ячейки. Поэтому в тетрагональной фазе возможны шесть направлений поляризации [13].

1.1.2 Применение титаната бария

В настоящее время $BaTiO_3$ предлагает широкий спектр применений, таких как конденсаторы, датчики, исполнительные механизмы, устройства передачи энергии, устройства памяти и накопители высокой энергии [13]. Отсутствие в рецептуре титаната бария летучих при обжиге компонентов делают этот материал также распространенным и в технике [14].

Кроме того, титанат бария не цитотоксичен, поэтому является идеальным кандидатом для биомедицинских применений, включая имплантаты *in vivo*, имплантируемые датчики давления и имплантаты слуховых аппаратов [15,16]. Также пьезоэлектрические устройства могут обеспечивать сбор энергии от движения органов, создавая автономные кардиостимуляторы [17], и

способствовать регенерации тканей с помощью дистанционной не уклоняющейся стимуляции [18]. Для этих приложений *in vivo* требуются миниатюрные компоненты в виде тонких пленок [19].

1.1.3 Способы получения титаната бария

Титанат бария со структурой перовскита, а особенно с одномерной наноструктурой, является одним из наиболее привлекательных материалов благодаря своим уникальным свойствам и чрезвычайно широкому применению. Для изготовления одномерного наноструктурированного BaTiO_3 известны следующие методы синтеза:

- термолиз [20];
- золь-гель осаждение [21,22];
- солевой расплав [23,24];
- прокаливание [25,26,27];
- гидротермальный метод [28,29].

Среди этих подходов гидротермальный синтез считается наиболее многообещающим из-за его низкой стоимости, безвредности для окружающей среды и широко применяется многими исследователями для производства BaTiO_3 [30].

1.2 Получение титаната бария с использованием гидротермального синтеза

Наноструктурированные сегнетоэлектрические материалы занимают центральное место в дальнейшем развитии электроники и информационных технологий. Чтобы удовлетворить этот спрос, необходимо разработать дешевые, контролируемые, масштабируемые, экологически чистые, простые и воспроизводимые производственные маршруты. Влажные химические методы [31], как, например, гидротермальный синтез, являются одними из наиболее многообещающих [11]. Они находят применение во многих областях, таких как пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические, а также керамические порошки и оксидные пленки [32].

Кроме того, гидротермальный синтез считается перспективным методом получения одномерных перовскитов в связи с возможностью управления ионообменными процессами в слоистых структурах-предшественниках [2]. Данный механизм предполагает, что на первом этапе синтеза структура предшественника подвергается только ионному обмену, превращаясь в BaTiO_3 , сохраняя при этом первичную морфологию «нановискеров» (нитевидных кристаллов). После этого он переходит в так называемые наномассы и, наконец, в наноагрегаты отдельных изотропных частиц BaTiO_3 . Чем выше температура реакции, тем ниже щелочность, необходимая для завершения этого процесса. Полученный продукт BaTiO_3 описывается как монокристаллический, хотя предлагаемый механизм предполагает его поликристаллическое образование [10].

Напротив, исследования, опубликованные в других работах [33–35], утверждают, что ни слоистые титансодержащие структуры в целом, ни нанотрубки в частности не могут действовать как шаблоны для одномерного роста BaTiO_3 [6]. Сообщалось также о высокой чувствительности морфологии и фазового состава полученного BaTiO_3 к условиям гидротермального синтеза и прекурсорам [1,33,35].

Таким образом, был предложен возможный механизм превращения прекурсора в зависимости от того, какая фаза BaTiO_3 образуется на границе раздела фаз титанатная нанотрубка – водная среда. Результат зависит от местного растворения и гидролиза частиц титана, а также последующего местного снижения pH, что является критическим для образования BaTiO_3 . При более продолжительном времени реакции может происходить полное растворение нанотрубок титана с последующим гомогенным зародышеобразованием BaTiO_3 [10].

Гидротермальный синтез – довольно часто встречающийся в различных статьях метод получения титаната бария. Авторы исследований зачастую варьируют условия проведения синтеза, порядок, продолжительность и прекурсоры. Например, в статье [36] порошок титаната бария получали методом

микроволнового гидротермального синтеза. Для этого хлорид бария (двухводный) растворяли в дистиллированной воде. К полученному раствору по каплям приливали хлорид титана (4), перемешивали и добавляли гидроксид натрия, не прекращая перемешивать. Нагревали при 180 градусах в течение 30 минут. Полученный осадок промывали водой до нейтрального pH.

В другой статье [37] описывается получение титаната бария методом гидротермального синтеза из оксида титана и гидроксида бария (восьмиводного) при 200 градусах в течение 24 часов.

В [38] керамика была получена из суспензии гидротермально синтезированного нанопорошка BaTiO_3 с размером частиц 100 нм.

В статье [11] образцы титаната бария были получены в результате реакции между прекурсором TiO_2 в виде нановолокон, полученным методом электроспиннинга, и $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (чистота 98%) в обычной гидротермальной системе при температуре 200 °C в течение 24 часов. В эксперименте была приготовлена серия растворов с начальными атомными отношениями Ba к Ti (т.е. 1/1, 2/1, 4/1 и 6/1) для изучения влияния количества Ba^{2+} на превращение. Для начала синтеза соответствующее количество $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 120 мл горячей деионизированной воды. Тем временем 1,0 г КОН растворяли в 30 мл деионизированной воды при комнатной температуре. Затем эти растворы выливали на нановолокна TiO_2 , которые загружали в гидротермальную установку. После загрузки установку нагревали до желаемой температуры синтеза. В каждом опыте осажденные образцы собирали центрифугированием и промывали 1 М муравьиной кислотой/горячей дистиллированной водой. Кислотную и водную промывку проводили для удаления BaCO_3 и других возможных загрязнений. После стадии промывки образцы BaTiO_3 помещали в печь и сушили при 80 °C.

В [30] наноструктуры BaTiO_3 были получены путем замены K^+ на Ba^{2+} методом высокотемпературного смешения в гидротермальных условиях. В этом исследовании синтез проводился в автоклаве с двумя отдельными камерами, футерованными тефлоном. Этот метод позволяет избежать образования

промежуточной фазы в процессе нагрева в гидротермальных условиях. Кристалличность полученных порошков также может быть увеличена для улучшения свойств конечных продуктов.

Методика: одна из камер была заполнена 0,2 г предварительно приготовленных прекурсоров $K_2Ti_4O_9$, а другая камера была добавлена различными количествами $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ для регулирования щелочности в диапазоне 0,1–0,8 М. Затем обе камеры были помещены в 5 мл деионизированной воды, и смеси каждой камеры подвергали интенсивному перемешиванию в течение 30 мин. Гидротермальную реакцию проводили при 80, 120, 160 и 200 °С в течение разной продолжительности. Степень заполнения автоклава поддерживалась на уровне около 60%. После гидротермальной обработки автоклав охлаждали до комнатной температуры естественным путем, и отфильтрованные продукты промывали последовательно несколько раз дистиллированной водой и этанолом, а затем сушили в течение ночи при 60 °С [30].

В других источниках сообщалось о получении структур титаната бария различных размеров и морфологий, включая сферические наночастицы [39], стержни [40] и кубики [41]. Датта и Грегг [42] сообщили о гидротермальном синтезе с получением частиц размером 0,2–1 мкм после продолжительности гидротермальной реакции 24 часа и дольше. В качестве прекурсоров использовались частицы TiO_2 (анатаза) и $BaCl_2$ или $Ba(OH)_2$ в воде с NaOH в качестве минерализатора. В [41] описан синтез с использованием н-бутоксидов $Ba(NO_3)_2$ и титана (IV) в смеси вода-1-бутанол с KOH в качестве минерализатора. Реакции при 135 °С в течение 16 часов давали кубические частицы титаната бария размером около 10 нм.

Размер наночастиц можно контролировать с помощью соотношения Ba: Ti в растворе прекурсора. Ли и др. [43] использовали $BaCl_2$ и $TiCl_4$ в водно-этанольной смеси с KOH в качестве минерализатора и получили сферические наночастицы после реакции при 230 °С в течение 12 часов [11].

2 Экспериментальная часть

В данной работе титанат бария получали методом двухступенчатого гидротермального синтеза из порошка TiO_2 и раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ различных концентраций в автоклаве с тефлоновым покрытием.

2.1 Гидротермальный синтез

Гидротермальный синтез титаната бария проводили в две последовательных стадии. Нановолокна и микростержни титаната натрия, полученные на первом этапе синтеза, были использованы в качестве Ti-содержащих прекурсоров на втором этапе.

2.1.1 Первая стадия синтеза (синтез прекурсора)

Для первой стадии синтеза в пластиковую центрифужную пробирку помещали 0,522 г оксида титана IV (TiO_2) (Sigma Aldrich, анатаз, 99,8%) и 25 мл 10 М водного раствора NaOH (Fisher Scientific, 99,61%). Смесь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 25 минут. Полученную суспензионную пасту помещали в автоклав Berghof из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием номинальным объемом 50 мл. Гидротермальный синтез проводили при 240 °C в течение 20 часов.

По окончании изотермической выдержки и полного остывания автоклава образец извлекали и промывали деионизированной водой на центрифуге до достижения pH, равного 7, затем просушивали в сушильном шкафу при температуре 70 °C в течение ночи [10].

2.1.2 Вторая стадия синтеза (синтез титаната бария)

Для второй стадии синтеза прекурсор титана, полученный на первой стадии, диспергировали в 25 мл водного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Acros Organics, > 98%) различной концентрации: 0,025, 0,05, 0,1 и 0,15 М, затем обрабатывали ультразвуком в течение 25 минут. Молярное соотношение прекурсоров поддерживали $\text{Ba}:\text{Ti} = 1:1$.

Полученную смесь подвергали гидротермальной обработке в автоклаве при температуре 160 или 210 °C в течение 45, 90 и 360 минут.

Продукты синтеза после остывания промывали деионизированной водой на центрифуге до достижения pH, равного 7, затем просушивали в сушильном шкафу при температуре 70 °C в течение ночи.

Все растворы, используемые для второй стадии, были приготовлены с использованием воды, свободной от CO₂, для минимизации загрязнения BaCO₃. Воду, не содержащую CO₂, получали методом низковакуумной (72 мбар) перегонки. Все гидротермальные синтезы были выполнены в автоклаве из нержавеющей стали Berghof с тефлоновым покрытием объемом 50 мл при 160 и 210 °C в течение разных периодов времени [10].

2.2. Характеристика синтезированных образцов

Структуру приготовленных образцов идентифицировали методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония) с Cu-K α -излучением. Дифрактограммы были получены в диапазоне 2 θ от 10 до 90 ° с шагом 0,0143 и заданным временем 21,49 с.

Картины РФА были проанализированы с использованием открытых баз данных кристаллографии (COD). Уточнение по Ритвельду было выполнено с использованием программного обеспечения Match! 3 и FullProf.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на приборах FEI Quanta 200 3D (США) и FEI Nova NanoSEM 430 (США). Рамановские спектры приготовленных порошков BaTiO₃ с поверхности кварца снимали с помощью микроскопа WITec Alpha300R, оснащенного 785-нм NIR-лазером с диодной накачкой (TOPTICA, Германия) и спектрометром UHTS-300 с CCD-камерой, охлаждаемой до минус 70 °C. (iDus 401 BR-DD, ANDOR, Великобритания) [10].

3 Анализ и обсуждение полученных результатов

3.1. Свойства прекурсора Ti

Типичная рентгенограмма прекурсора Ti, полученного после первой стадии гидротермального синтеза, показана на рисунке 3.

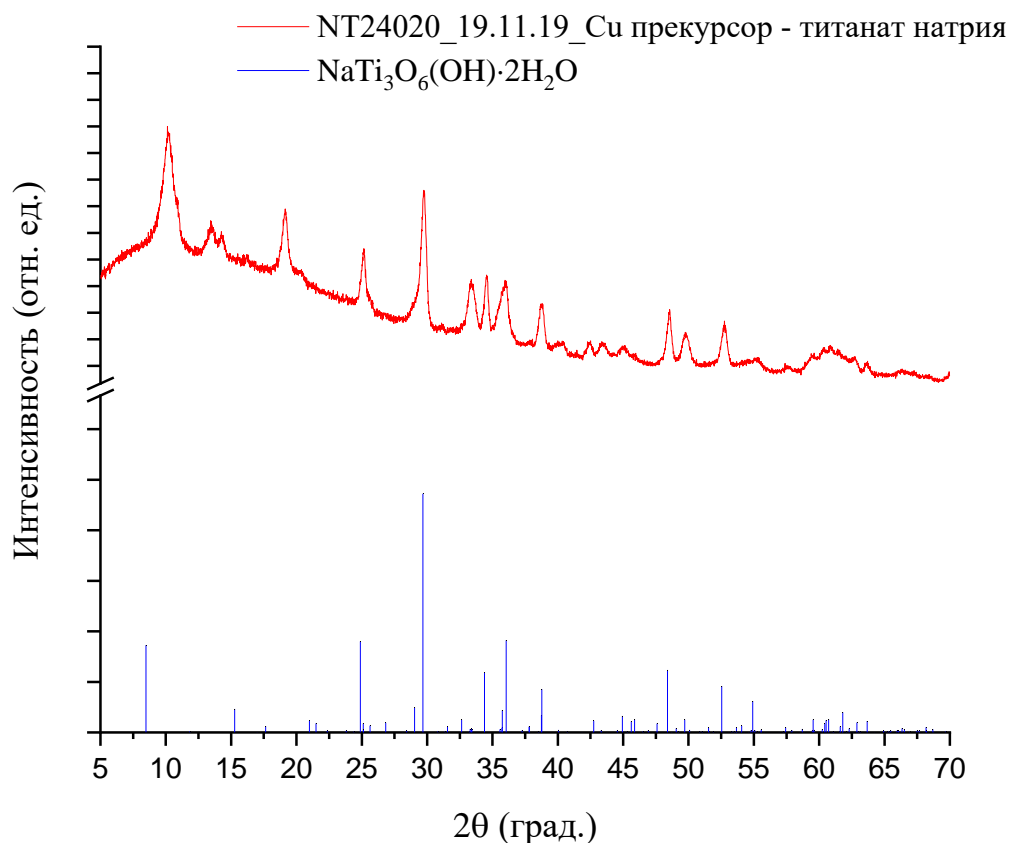


Рисунок 3 - Рентгенограмма синтезированного прекурсора титаната натрия
 $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Полученная картина рентгенограммы похожа на ту, о которой сообщалось в статье [9], где было заявлено, что синтезированные наностержни содержат $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который кристаллизовался в моноклинной пространственной группе $C2/m$ [5]. Предположение было подтверждено с помощью уточнения Ритвельда. Результаты показали, что в качестве основной фазы используется фаза $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Авторы в статье [4] обнаружили также и дегидратированные формы $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, такие как $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, которые также могут присутствовать в синтезированном прекурсоре в виде следовых малых фаз.

СЭМ-изображения на рисунке 4 показывают прекурсор титанат натрия в форме волокон или стержней в микромасштабе по длине и наномасштабе в диаметре.

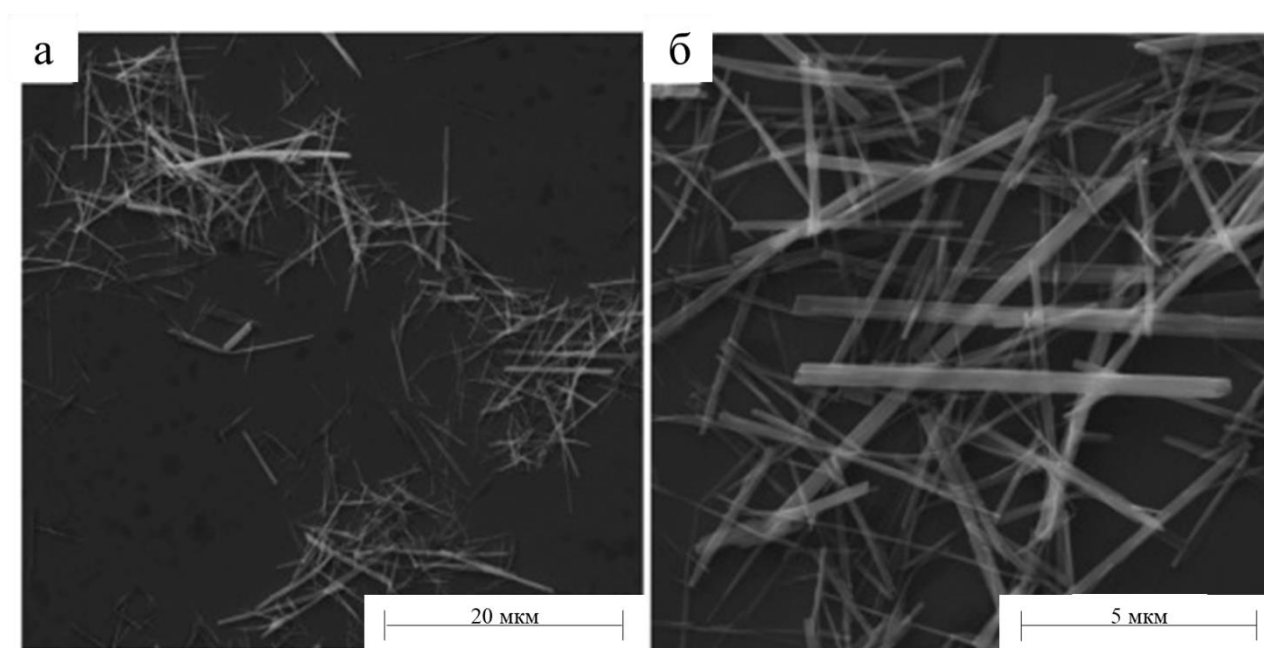


Рисунок 4 – СЭМ-изображения прекурсора титаната натрия при разном увеличении: а - 5000; б - 20000

Эти результаты соответствуют общему поведению кристаллизации титаната щелочного металла, описанному в статье [5]. Таким образом, прекурсор титанат натрия был использован для исследования механизмов образования титаната бария на втором этапе гидротермальной обработки при различных условиях.

3.2. Эволюция морфологии синтезированного BaTiO_3

Чтобы охарактеризовать морфологию нановолокна/микростержня в результате различных параметров синтеза, образцы, полученные при различных концентрациях Ba(OH)_2 (0,025 и 0,15 М), были исследованы с помощью СЭМ (рисунок 5 и 6 соответственно).

0.025 M

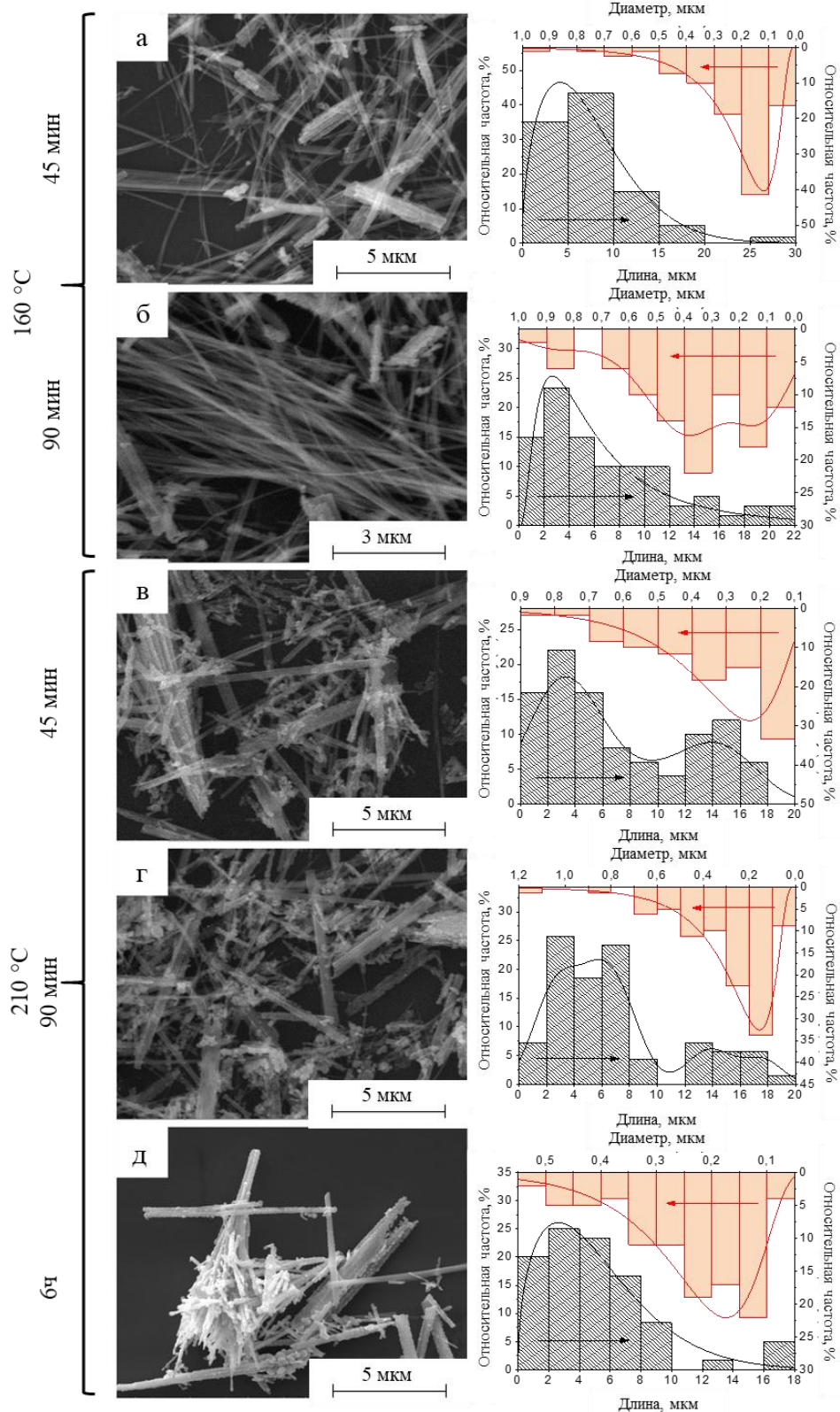


Рисунок 5 - СЭМ-изображения морфологии образца BaTiO₃, синтезированного при концентрации Ba²⁺ 0,025 M и температуре 160 °C в течение 45 мин и 90 мин (а, б), и 210 °C в течение 45 мин, 90 мин и 6 ч (в, г, д). Распределение

микростержней по размерам (длине и диаметру) представлены в виде гистограмм

0.15 М

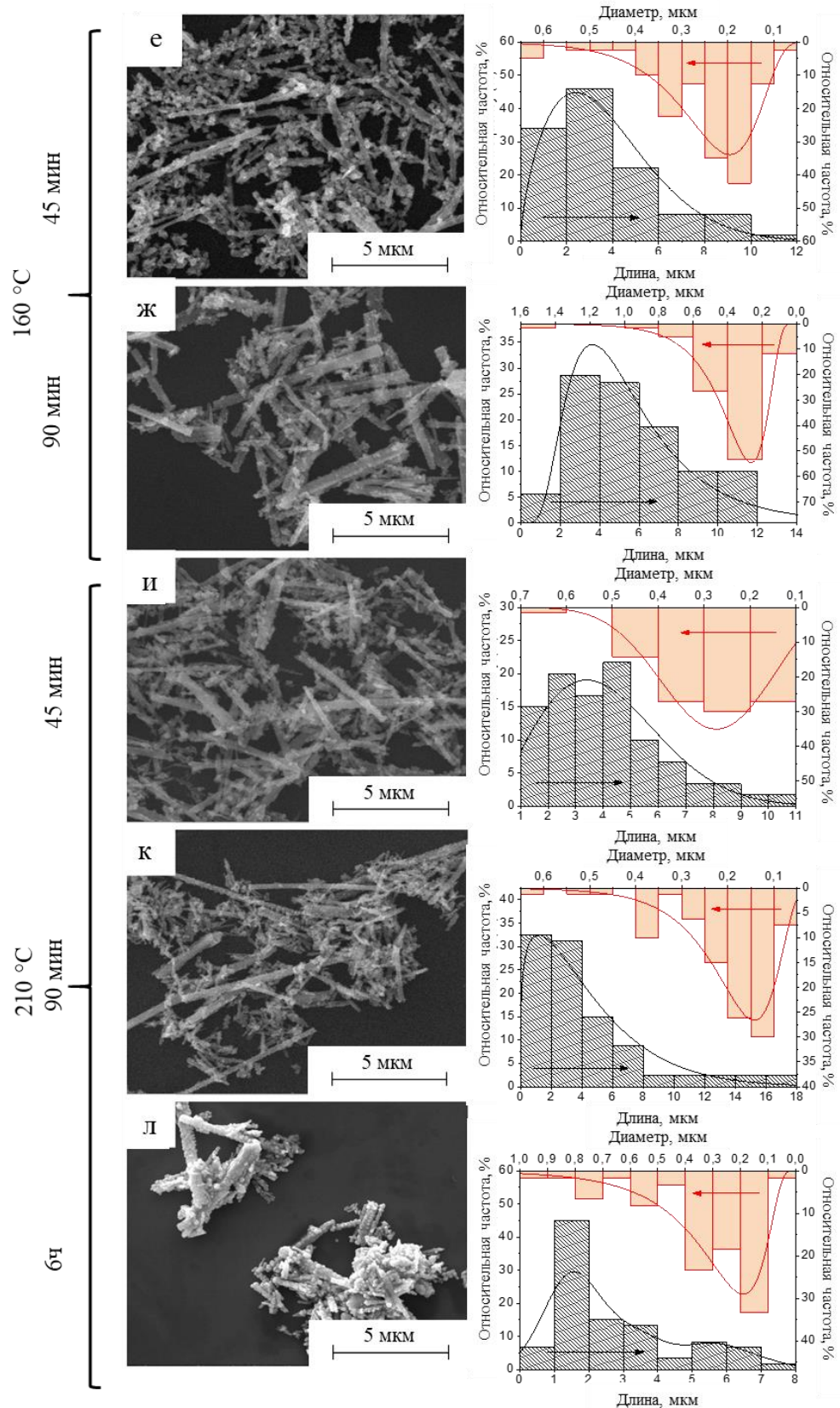


Рисунок 6 - СЭМ-изображения морфологии образца BaTiO_3 , синтезированного при концентрации Ba^{2+} 0,15 М и температуре 160 °С в течение 45 мин и 90 мин (е, ж), и 210 °С в течение 45 мин, 90 мин и 6 ч (и, к, л). Распределение микростержней по размерам (длине и диаметру) представлены в виде гистограмм

Считается, что при сохранении желаемой морфологии волокно/стержень, зарождение изотропных частиц во время синтеза происходит как гетерогенно на поверхности волокна, так и гомогенно из раствора. Для ясности, «волокно» или «нановолокно» представляет собой удлинённые, похожие на проволоку одномерные частицы меньшего диаметра, в то время как «стержни» представляют частицы значительно большего диаметра. Все образцы имели разную морфологию, такую как микростержни, нановолокна и нано-/микрочастицы, размеры и форма которых зависели от условий гидротермального синтеза. Гистограммы длины и диаметра микростержней показаны на рисунке 5 для 0,025 М и на рисунке 6 для 0,15 М [10].

Образцы, синтезированные при 160 °С и низких концентрациях Ba^{2+} (0,025 М) в течение 45 и 90 мин, характеризовались гладкими микростержнями и нановолокнами (рис. 5 а, б), сохраняющими морфологию прекурсора Ti . С увеличением времени синтеза распределение диаметров стержня/волокна расширялось с увеличением среднего значения (с 0,231 до 0,359 мкм, рис. 5 а, б), в то время как распределение по длине сужалось, хотя среднее значение оставалось почти постоянным (7,24 и 7,28 мкм). Важным свойством диаграмм распределения было то, что все средние значения имели довольно значительные стандартные отклонения из-за разницы в размерах микростержней и нановолокон.

Когда концентрация Ba^{2+} увеличилась до 0,15 М, появились отдельные частицы 0D, прикрепленные к поверхности стержня и волокна, образуя, таким образом, так называемые структуры нано-булавы [2] (рис. 6 е, ж), которые также наблюдались в другом исследовании [2]. При концентрации Ba^{2+} 0,025 М длина

микростержней значительно уменьшилась, что видно из распределений гораздо более узких длин и их меньших средних значений (3,68 и 5,61 мкм для 45 и 90 мин соответственно, рис. 5 е, ж). Более того, в образцах, синтезированных при 0,15 М, почти не наблюдались волокна, что может быть связано либо с их растворением и переотложением (созревание по Оствальду), либо с покрытием толстым слоем частиц 0D. Соответственно, при 0,15 М средний диаметр волокон/стержней немного увеличивается по сравнению с образцами, синтезированными при 0,025 М (от 0,231 до 0,253 мкм и от 0,359 до 0,381 мкм в течение 45 и 90 мин соответственно, рис. 5 а, б, рис. 6 е, ж).

Образцы, синтезированные при 210 °С, показали сходные тенденции эволюции морфологии, хотя, вероятно, это происходило с повышенной скоростью. Таким образом, образцы, синтезированные при 0,025 М в течение 45 мин (рис. 6 ж), содержали нити, микростержни и наночастицы на поверхности микростержней. Результаты СЭМ показали, что нановолокна и микростержни сохранили гладкую поверхность прекурсора титаната натрия [10].

Частицы с морфологией, отличной от таковой у волокон или стержней, были очень похожи на наноагрегаты, о которых сообщалось в статье [2]. Они имели удлиненную форму, состояли из отдельных наночастиц 0D и имели меньший диаметр, чем стержни и волокна. Сравнивая эти результаты с результатами для материалов, синтезированных при 160 °С, 45 мин и 0,025 М (рис. 5 а), наблюдалась замена более тонких волокон наноагрегатами. Таким образом, можно предположить, что при повышенной температуре 210 °С тонкие волокна-прекурсоры способствовали образованию наноагрегатов, сохраняя морфологию более толстых стержней. Гистограмма распределения диаметров демонстрирует, что процент более тонких волокон уменьшился, а процент более толстых волокон увеличился по сравнению с теми, которые были синтезированы при 160 °С. Средний диаметр также был намного больше (0,348 против 0,231 мкм, рис. 5 а, рис. 6 ж). Распределение длин было более узким, чем у образцов, синтезированных при 160 °С (рис. 5 а). Более того, два различных пика

наблюдались при 2–4 и 14–16 мкм, в то время как среднее значение было немного другим (7,14 против 7,24 мкм, рис. 5 в) [10].

Увеличение времени синтеза до 90 мин и 6 ч (рис. 5 г, и) позволило изменить морфологию образца. Волокна трансформировались в наноагрегаты, а поверхность микростержня стала явно неоднородной. Из подробного изображения, полученного с помощью СЭМ (рис. 5 в), видно, что микростержни были равномерно покрыты слоем более мелких частиц 0D, что указывает на структуру нано-булав [2]. Плотность и размер наночастиц и их агрегатов существенно не различались между образцами.

Кривые распределения по длине и диаметру показали, что с увеличением времени синтеза максимумы имеют тенденцию к расширению, а средние значения уменьшаются (рис. 5 в, г, д). Кривые всех трех образцов продемонстрировали аналогичную тенденцию. Кроме того, в образцах, синтезированных в течение 6 ч, на поверхности микростержней локально формировались агломераты достаточно крупных частиц 0D (рис. 5 д).

При высокой концентрации Ba^{2+} (0,15 М) наблюдался обильный слой частиц, прилипающих к микростержням и нановолокнам в образцах, синтезированных в разное время реакции (рис. 6 и, к, л). Количество микростержней и нановолокон уменьшалось с увеличением времени синтеза, и в основном наблюдались агрегаты наночастиц. Сравнивая поверхность образцов, синтезированных при различных концентрациях Ba^{2+} (рис. 5 в, и), было обнаружено, что при 0,15 М как плотность, так и размер частиц увеличиваются. Не было очевидных зависимостей средней длины и диаметра стержней, за исключением того, что средние длины были намного меньше, чем у образцов, синтезированных при 0,025 М.

Рисунок 7 иллюстрирует образование наночастиц на поверхности микростержней более детально.

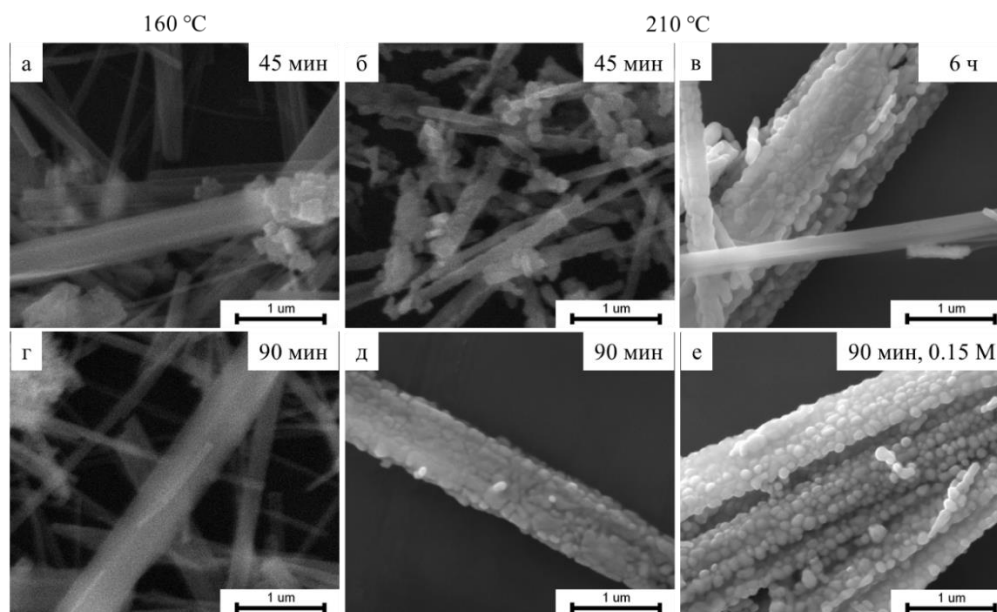


Рисунок 7 - СЭМ-изображения морфологии поверхности микростержней.

Концентрация $\text{Ba}(\text{OH})_2$, М: (а – д) 0,025, е) 0,15

Согласно результатам, опубликованным в [2], вероятно, это был поликристаллический BaTiO_3 , гетерогенно образованный на поверхности прекурсора. Количество частиц и их агрегатов увеличивалось с увеличением концентрации Ba^{2+} (рис. 7 г и д). Видно, что при более высокой концентрации $\text{Ba}(\text{OH})_2$, равной 0,15 М, ориентированные агрегаты наночастиц BaTiO_3 полностью покрывают поверхность стержней/волокон за счет процессов ионного обмена. Кроме того, увеличение продолжительности процесса гидротермальной обработки привело к увеличению количества агрегатов наночастиц, вызванному растворением нановолокон/микростержней-прекурсора [10].

3.3. Фазовый состав BaTiO_3

Содержание различных фаз BaTiO_3 , полученных в разных условиях, представлено на рисунке 8. Использование уточнения Ритвельда не позволило точно определить фазовый состав (кубический или тетрагональный) BaTiO_3 , так как при различных условиях гидротермального синтеза пики плоскостей (002) и (200), относящиеся к тетрагональной фазе в диапазоне 2θ от 44,2 до 46,4 °, четко не разрешаются. Поэтому для проведения комплексного исследования

потребовались другие чувствительные методы определения кристаллической структуры BaTiO_3 . Кроме того, при самой низкой концентрации прекурсора (0,025 М) и температуре (160 °С) определялось высокое содержание (около 42% для 45 мин и около 52% для 90 мин) побочных продуктов (BaCO_3) и прекурсоров (рис. 8). Согласно обзору литературы, некоторые побочные продукты и другие титансодержащие фазы, такие как TiO_2 , Ba_2TiO_4 и BaTi_2O_5 , также могут образовываться во время синтеза BaTiO_3 [13,14]. Увеличение концентрации $\text{Ba}(\text{OH})_2$ до 0,15 М при 160 °С значительно снизило содержание прекурсоров в конечном продукте (рис. 8). В свою очередь, даже при самой низкой щелочности (0,025 М) повышение температуры до 210 °С улучшило чистоту полученного BaTiO_3 по сравнению с таковой при 160 °С. Например, при 0,025 М и 210 °С относительное содержание BaTiO_3 составляло 89,2% в течение 45 минут и 86,8% в течение 90 минут, а при 160 °С - 59,5% в течение 45 минут и 48,5% в течение 90 мин (рис. 8). Согласно результатам РФА, дальнейшее увеличение времени синтеза до 6 ч при 210 °С дало аналогичный фазовый состав при меньшем времени синтеза (например, 90 мин). Однако увеличение времени синтеза до 6 ч дает только фазу BaTiO_3 (100%) при 0,05 и 0,1 М концентрации прекурсора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (рис. 8) [10].

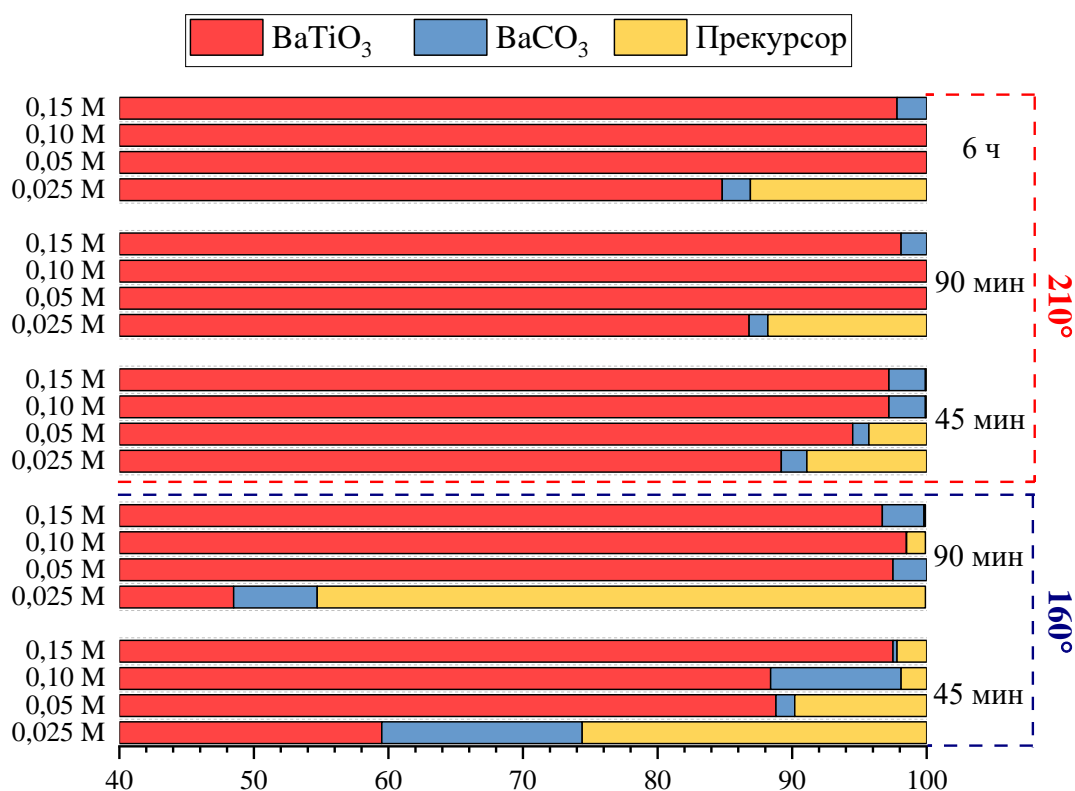


Рисунок 8 – Относительный фазовый состав

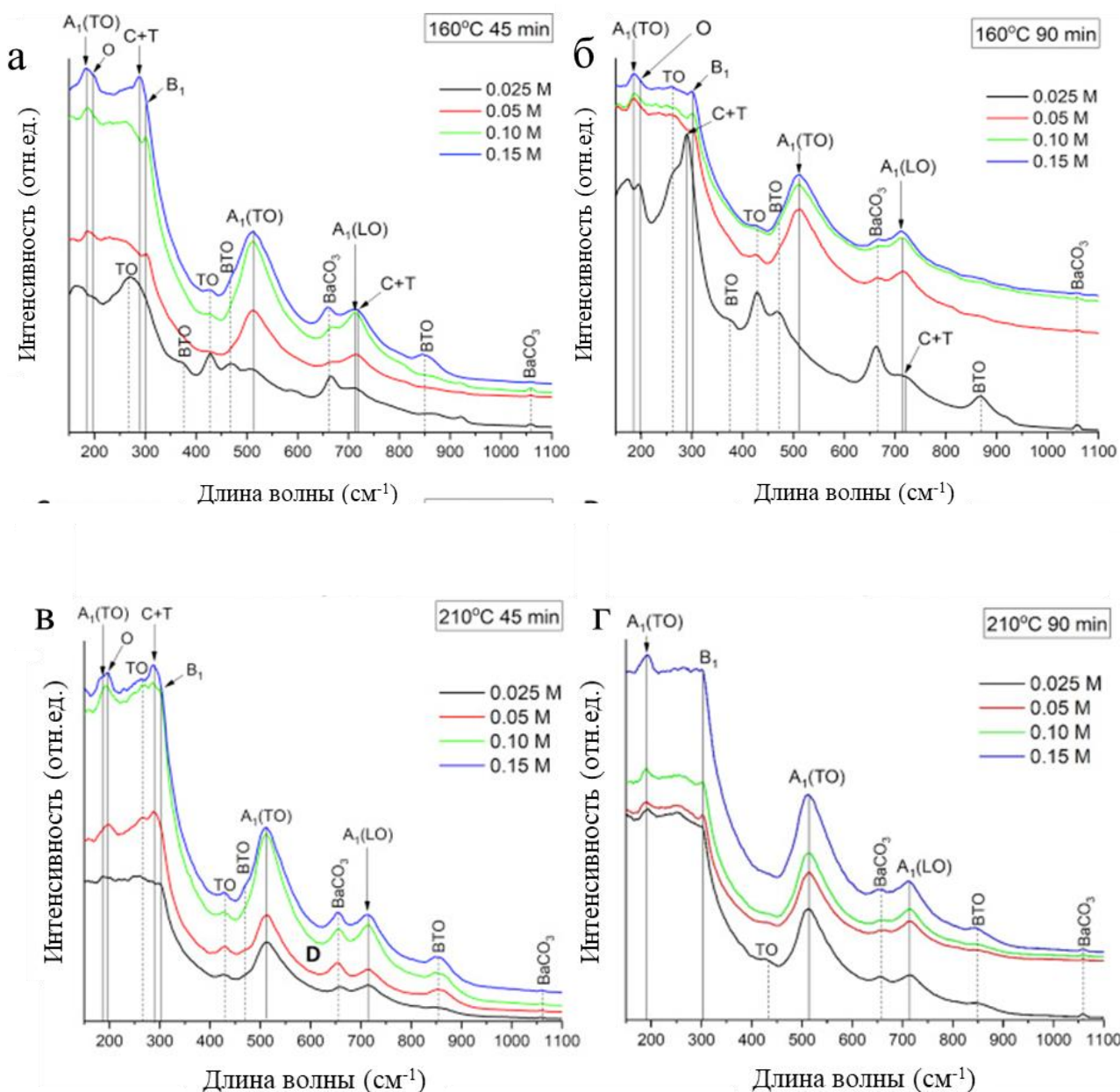
Полученные результаты отображены в сводной таблице 1.

Таблица 1 – Сводная таблица результатов анализа РФА

Продолжительность	Концентрация Ba(OH) ₂	Температура	
		210 °C	160 °C
		Содержание BaTiO ₃ , %	
6 часов	0,15 M	97,8	-
	0,10 M	100	
	0,05 M	100	
	0,025 M	84,8	
90 минут	0,15 M	98,1	96,7
	0,10 M	100	98,5
	0,05 M	100	97,5
	0,025 M	86,8	48,5
45 минут	0,15 M	97,2	97,5
	0,10 M	97,2	88,4
	0,05 M	94,5	88,8
	0,025 M	89,2	59,5

Из-за высокой чувствительности идентификации тетрагональной и кубической фаз BaTiO_3 была проведена рамановская спектроскопия для выявления различия в фазовом составе.

Измеренные спектры комбинационного рассеяния гидротермально синтезированного BaTiO_3 при различных условиях производства представлены на рисунке 9.



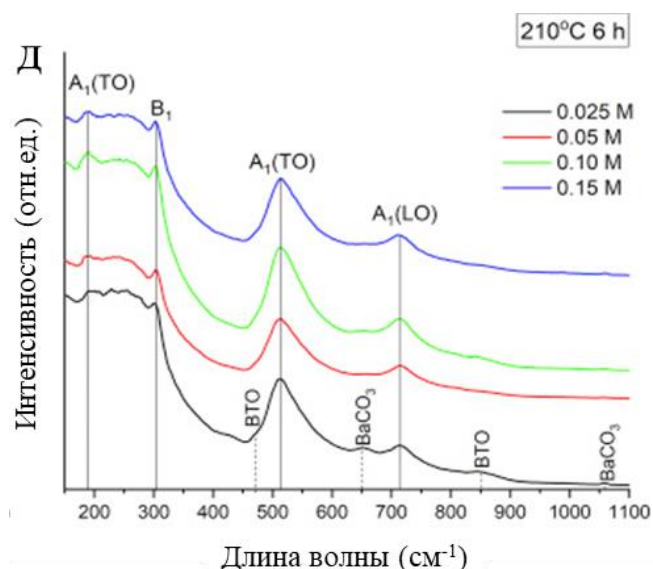


Рисунок 9 - Рамановские спектры гидротермически-синтезированного BaTiO_3 при различных концентрациях прекурсора (0,025–0,15 М) и (а) 160 °С в течение 45 мин, (б) 160 °С в течение 90 мин, (в) 210 °С в течение 45 мин, (г) 210 °С в течение 90 мин, (д) 210 °С в течение 6 ч; где С + Т – смесь кубической и тетрагональной фаз, ТО – оксид титана, ВТО – фазы титаната бария, отличные от BaTiO_3 , О – орторомбическая структура

Непрерывными линиями показаны пики, относящиеся к фазе BaTiO_3 . Другие фазы отмечены пунктирными линиями. Как показано на рис. 9 а-б, оба синтезированных порошка BaTiO_3 при 160 ° в течение 45 и 90 мин с низкой концентрацией прекурсора (0,025 М) в основном демонстрировали сильные пики побочных продуктов, таких как диоксид титана, наблюдаемый при приблизительно 440 cm^{-1} и BaCO_3 при приблизительно 670 cm^{-1} и 1060 cm^{-1} [44,46]. Кроме того, синтезированный титанат бария в этих условиях продемонстрировал образование фаз, отличных от BaTiO_3 (рис. 9 а, б). Например, широкие пики, наблюдаемые при примерно 364 cm^{-1} и 850-860 cm^{-1} , можно отнести к Ba_2TiO_4 и полититанатам (BaTi_2O_5) соответственно [45]. Тем не менее, спектры комбинационного рассеяния света этих образцов выявили пики, относящиеся к смеси кубического и тетрагонального BaTiO_3 . Кроме того, увеличение времени гидротермального синтеза с 45 до 90 минут ясно показало

небольшой пик примерно при 195 см^{-1} (рис. 9 б), который можно отнести к локальной орторомбической структуре или дефектам решетки в мелких зернах [45]. В свою очередь, увеличение концентрации прекурсора продемонстрировало уменьшение пиков, соответствующих побочным продуктам и другим фазам титаната бария, что можно объяснить образованием тетрагонального BaTiO_3 . Однако оставался пик, соответствующий орторомбическим дефектам или дефектам решетки. Кроме того, концентрация прекурсора гидротермального синтеза более $0,1\text{ М}$ приводила к образованию псевдокубической структуры (тетрагональная не была доминирующей), поскольку имелся нечеткий пик примерно при 304 см^{-1} [6]. В то же время порошок, синтезированный в течение 45 минут с концентрацией прекурсора $0,15\text{ М}$, показал четкий пик примерно при 293 см^{-1} (рис. 9 а) Таким образом, получилась смесь кубического и тетрагонального BaTiO_3 [44].

Между тем, по сравнению со $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 9 а, б), при повышении температуры гидротермального синтеза до $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 9 в, г) и при самой низкой концентрации прекурсора ($0,025\text{ М}$) наблюдались слабые пики, соответствующие побочным продуктам, отличным от фаз титаната бария. Спектр также показал сильные пики BaTiO_3 , где доминировала кубическая фаза. Более того, в отличие от $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, увеличение продолжительности гидротермального синтеза с 45 до 90 мин при $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ и увеличение концентрации прекурсора привели к получению чистого BaTiO_3 , так как пики, соответствующие побочным продуктам и другим фазам, не были обнаружены (Рис. 9 в, г). Та же тенденция наблюдалась при температуре $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению со $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. При концентрациях прекурсоров более $0,1\text{ М}$ тетрагональная фаза не была доминирующей в BaTiO_3 . С примерно 304 см^{-1} пики становились нечеткими или смещались на более низкую длину волны, что приводило к образованию псевдокубических [6] или смеси кубической и тетрагональной фаз [24].

В свою очередь, дальнейшее увеличение длительности при $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 9 д) до 6 ч приводило к образованию преимущественно BaTiO_3 , так как в спектрах

комбинационного рассеяния наблюдались только тетрагональные оптические моды при увеличении концентрации прекурсора выше 0,025 и отсутствовали побочные продукты или другие фазы. Более того, наблюдался резкий пик примерно на 304 см^{-1} , что указывало на доминирующую роль тетрагональной фазы в BaTiO_3 .

На основании результатов рентгеновской и рамановской спектроскопии можно сделать вывод, что увеличение щелочности с 0,025 до 0,15 М при гидротермальном синтезе значительно улучшило чистоту наностержней/выровненных наночастиц BaTiO_3 и изменило их фазовый состав с доминирующей кубической фазы через смесь кубической и тетрагональной фаз на доминирующую тетрагональную фазу.

Сравнение результатов РФА и СЭМ позволило сделать вывод, что для сохранения удлиненной морфологии Ti-прекурсора с полным превращением в чистый BaTiO_3 было разумным увеличить время реакции и снизить концентрацию Ba^{2+} в процессе синтеза.

Результаты нашего исследования позволяют предположить, что фазово-чистый BaTiO_3 может быть получен при различных наборах условий гидротермальной обработки с использованием титаната натрия в качестве прекурсора. Сравнивая дифрактограммы образцов, полученных с $[\text{Ba}^{2+}] = 0,025\text{ М}$ при 160 и 210 °С, мы наблюдали значительно уменьшающиеся пики Ti-прекурсора при повышенных температурах, что указывало на более быстрое и эффективное фазовое превращение. Однако при концентрациях Ba^{2+} выше 0,025 М температура не играла ключевой роли, и наблюдались практически идентичные картины для образцов, синтезированных в соответствующих условиях, что указывает на то, что скорость диффузии ионов Ba^{2+} была достаточной при концентрациях выше 0,025 М. при обеих температурах, использованных в данном исследовании (160 и 210 °С).

Количество следов BaCO_3 также различалось в зависимости от условия синтеза. Данные, представленные на рисунке 7, показывают, что при 160 °С чем выше концентрация Ba^{2+} , тем меньше количество BaCO_3 . При 210 °С при более

продолжительном времени реакции и более высокой концентрации Ba^{2+} его содержание также уменьшалось. Следовательно, полное превращение прекурсора Ti в тетрагональный BaTiO_3 было возможно при более высоких значениях щелочности при сохранении постоянного времени реакции.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Данная выпускная квалификационная работа посвящена получению титаната бария методом гидротермального синтеза и исследованию его свойств. Целью раздела является определение перспективности и успешности научно-исследовательского проекта, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации. Для этого стоит произвести расчеты и проверить востребованность разработки на рынке, оценить стоимость конечного продукта, рассчитать бюджет научного исследования, а также сроки выхода продукта на рынок и т.д.

Таким образом, в данном разделе производится оценка коммерческого потенциала и перспективности научного исследования, поиск возможных альтернатив осуществления научных исследований, планирование и определение эффективности исследования с точки зрения ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

В настоящее время титанат бария (BaTiO_3), как один из наиболее популярных бессвинцовых материалов, занимает важное место в электронной промышленности. Он имеет высокую диэлектрическую проницаемость и предлагает широкий спектр применений, таких как конденсаторы, датчики, исполнительные механизмы, устройства передачи энергии, устройства памяти и накопители высокой энергии [13]. Кроме того, набирает обороты использование титаната бария в биомедицинских целях.

Всё больше внимания уделяется поиску и изучению бессвинцовых сегнетопьезокерамических материалов, способных заменить свинецсодержащие аналоги при разработке устройств нового поколения. На сегодняшний момент одними из перспективных для дальнейшего применения являются бессвинцовые пьезоматериалы на основе титаната бария. Для реализации перехода к так называемым "зеленым" технологиям в Европе в 2011 году была принята директива Европарламента (RoHS, Directive 2011/65/EU). В Российской Федерации с 2018 года действует технический регламент, разработанный

странами, входящими в Таможенный союз, который запрещает использование токсичных элементов в радиоэлектронной промышленности (ТР ЕАЭС 037/2016) [47].

Таким образом, становится понятно, что в будущем как на европейском, так и на азиатском рынке электронной техники доминирующим звеном окажутся бессвинцовые материалы [47].

Ожидается, что мировой рынок керамических диэлектрических материалов будет расти значительными темпами (3,8% в год) в течение прогнозируемого периода с 2020 по 2026 год. В 2020 году рынок рос стабильными темпами, и с ростом числа стратегий, применяемых ключевыми игроками, ожидается, что рынок вырастет в течение прогнозируемого периода.

Кроме того, пандемия коронавируса привела к всемирной блокировке и временному закрытию производственных мощностей, что привело к нарушению цепочки поставок. Продажи электронной керамики, вероятно, снизятся, поскольку значительная часть спроса теряется в автомобильном и телекоммуникационном секторах. Кроме того, запрет на межгосударственные и международные перевозки готовой продукции негативно сказался на рынке электронной керамики.

4.1 Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения научного исследования формируется рабочая группа, в состав которой входят студент-дипломник и один руководитель. Порядок этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ Раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель, студент
Выбор направления исследования	2	Подбор и изучение материалов по теме	Студент
	3	Проведение патентных исследований	Студент
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель

Продолжение таблицы 2

Теоретические исследования	5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Студент
Обобщение и оценка результатов	6	Оценка эффективности полученных результатов и определение целесообразности проведения НИР	Руководитель, студент
<i>Проведение НИР</i>			
Разработка методики проведения исследования	7	Разработка этапов методики проведения исследования	Студент
	8	Выбор и расчет параметров	Студент
	9	Проверка правильности оформления документации	Руководитель
Изготовление и исследование опытного образца	10	Получение опытного образца	Студент
	11	Лабораторные испытания	Студент
Оформление отчета по НИР	12	Составление пояснительной записки	Студент
	13	Проверка работы	Руководитель

4.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Для расчета ожидаемого значения продолжительности работ $t_{ож}$ применяется две оценки: t_{min} и t_{max} (метод двух оценок).

$$t_{ож} = \frac{3 \cdot t_{min} + 2 \cdot t_{max}}{5}, \quad (1)$$

где t_{min} – минимальная трудоемкость работ, чел/дн.;

t_{max} – максимальная трудоемкость работ, чел/дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}, \quad (2)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни.

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (3)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (4)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Для выполнения перечисленных в таблице 1 работ требуются специалисты: студент, научный руководитель. Результаты расчетов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Временные показатели проведения научного исследования

Название Работы (Этапы)	Трудоёмкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях T_{pi}	Длительность работ в календарных днях T_{ki}
	t_{\min} , чел-дни	t_{\max} , чел-дни	$t_{\text{ож}}i$, чел-дни			
Разработка технического задания	1	3	1,8	Руководитель	1,8	3
Подбор и изучение материалов по теме	17	21	18,6	Студент	22,6	28
Выбор направления исследования	4	6	4,8	Руков., студент	2,4	4
Календарное планирование работ	2	4	2,4	Руков., студент	1,2	2
Проведение теоретических расчетов и обоснований	7	10	8,2	Студент	8,2	13

Продолжение таблицы 3

Построение моделей и проведение экспериментов	27	30	28,2	Студент	29,2	42
Сопоставление результатов эксперимента с теоретическими исследованиями	4	6	4,8	Руков., студент	2,4	4
Оценка эффективности полученных результатов	2	4	2,4	Руков., студент	1,2	2
Итого	Руководитель				9	15
	Студент				67,2	95

4.3 Разработка графика проведения научного исследования

Календарный план-график представлен в таблице 4, где












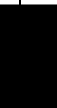
-  - руководитель,
 - студент.

Таблица 4 – Календарный план-график проведения НИР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	T _{ki} , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ													
				февр		март			апрель			май			июнь		
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Составле- ние ТЗ	Руководитель	3														
2	Изучение литературы	Инженер	28														
3	Выбор напр. исслед.	Руководитель, инженер	4														
4	Календарн. планир.	Руководитель, инженер	2														
5	Теор. расч. и обоснов.	Инженер	13														
6	Постр. моделей, провед. эксперим.	Инженер	42														
7	Сопост. результ. исслед. с теор.	Руководитель, инженер	4														
8	Оценка эффективн.	Руководитель, инженер	2														
9	Опред. целесообр. ОКР	Руководитель, инженер	2														
10	Оформлен ие отчета по НИР	Инженер	12														

4.4 Бюджет научно-технического исследования

4.4.1 Расчет материальных затрат

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m \Pi_i \cdot N_{расхи}, \quad (5)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расхи}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг и т.д.);

Π_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы, примем равным 15%.

Расчеты представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, руб.
Оксид титана (IV) (анатаз) TiO_2 , 99,8%	г	1	71,3	82
Гидроксид бария $Ba(OH)_2$, 98%	г	5	206,6	1188
Гидроксид натрия $NaOH$, 99,61%	г	5	4,2	24,2
Деионизированная вода	л	1	5843	6719,5
Лакмусовая бумага	шт.	100	100	115
Итого:				8128,7

4.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, но используемого для исполнения конкретной темы, приводятся в таблице 6.

Таблица 6 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
1.	Ультразвуковая ванна	1	13600	15640
2.	Автоклав	1	15000	17250
3.	Электрическая плитка нагревательная	1	20000	23000
4.	Сушильный шкаф	1	100000	115000
5.	Центрифуга	1	60000	69000
Итого:				239890

4.4.3 Заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением научно-технического исследования, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$З_{\text{зп}} = З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}, \quad (6)$$

где $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата;

$З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $З_{\text{осн}}$).

Основная заработная плата ($З_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} \cdot T_p, \quad (7)$$

где $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника, руб.;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (таблица 3);

$З_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (8)$$

где $З_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 7).

Таблица 7 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	118	118
- выходные дни		
- праздничные дни		

Продолжение таблицы 7

Потери рабочего времени	24	24
- отпуск		
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	223

Статья расходов включает заработную плату научного руководителя и инженера (в его роли выступает студент), а также премии, входящие в фонд заработной платы. Расчет основной заработной платы выполняется на основе трудоемкости выполнения каждого этапа и величины месячного оклада исполнителя (таблица 8).

Таблица 8 – Оклады участников проекта

Студент	Руководитель
16140	41390

Оклад студента принимается равным окладу соответствующего специалиста низшей квалификации в организации, где исполнитель проходил преддипломную практику. При отсутствии такового берется оклад инженера собственной кафедры (лаборатории). В таблице 9 представлены расчеты основной заработной платы исполнителей проекта.

Таблица 9 – Расчёт основной заработной платы

Исполнитель	Оклад, руб./мес.	Среднедневная ставка, руб./раб.день	Затраты времени, раб.дни	Районный коэффициент	Фонд з/платы, руб.
Руководитель	41390	2078,78	9	1,3	24321,7
Студент	16140	810,62	67,2		70815,8
Итого					95137,5

4.4.4 Отчисления во внебюджетные фонды

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}), \quad (9)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Результаты расчета приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Полная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	24321,7
Студент	70815,8
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,302
Итого	28731,5

4.4.5 Расчёт амортизационных отчислений

В статье «Амортизационные отчисления» рассчитывается амортизация используемого оборудования за время выполнения проекта.

Для расчета используется следующая формула:

$$C_{AM} = \frac{H_A * C_{OB} * t_{pf} * n}{F_D}, \quad (10)$$

где: H_A – годовая норма амортизации единицы оборудования; C_{OB} – балансовая стоимость единицы оборудования с учетом транспортно-заготовительных расходов. При невозможности получить соответствующие данные из бухгалтерии она может быть заменена действующей ценой, содержащейся в ценниках, прейскурантах и т.п.; F_D – действительный годовой фонд времени работы соответствующего оборудования, берется из специальных справочников или фактического режима его использования в текущем календарном году; t_{pf} – фактическое время работы оборудования в ходе выполнения проекта, учитывается исполнителем проекта; n – число задействованных однотипных единиц оборудования.

При использовании нескольких типов оборудования расчет по формуле делается соответствующее число раз, затем результаты суммируются (таблица 11).

Таблица 11 – Расчёт амортизации

Оборудование	H_A	C_{OB} , руб	t_{pf}	n	F_D	C_{AM}
Автоклав	0,1	17250	138	1	138	1725

Продолжение таблицы 11

Ультразвуковая ванна	0,1	15640	6	1	6	1564
Центрифуга	0,1	69000	6	1	6	6900
Сушильный шкаф	0,1	115000	168	1	168	11500
Электрическая плитка нагревательная	0,1	23000	138	1	138	2300
Сумма:						23989

4.4.6 Расчет затрат на электроэнергию

Данный вид расходов включает в себя затраты на электроэнергию, потраченную на работу используемого оборудования. Рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{эл.об.}} = P_{\text{об.}} \cdot t_{\text{об.}} \cdot C_{\text{э}}, \quad (11)$$

где $P_{\text{об.}}$ – мощность, потребляемая оборудованием, кВт; $C_{\text{э}}$ – тариф на 1 кВт·час; $t_{\text{об.}}$ – время работы оборудования, час.

Для ТПУ $C_{\text{э}} = 5,782$ руб./кВт·час (с НДС).

Время работы оборудования вычисляется на основе итоговых данных таблицы 3 для инженера ($T_{\text{рд}}$) из расчета, что продолжительность рабочего дня равна 8 часов.

$$t_{\text{об.}} = T_{\text{рд}} \cdot K_t, \quad (12)$$

где K_t – коэффициент использования оборудования по времени, равный отношению времени его работы в процессе выполнения проекта к $T_{\text{рд}}$, определяется исполнителем самостоятельно. В ряде случаев возможно определение $t_{\text{об.}}$ путем прямого учета, особенно при ограниченном использовании соответствующего оборудования.

Мощность, потребляемая оборудованием, определяется по формуле:

$$P_{\text{об.}} = P_{\text{ном.}} \cdot K_c, \quad (13)$$

где $P_{\text{ном.}}$ – номинальная мощность оборудования, кВт; K_c – коэффициент загрузки, зависящий от средней степени использования номинальной мощности. Для технологического оборудования малой мощности $K_c = 1$.

Расчет затрат на электроэнергию для технологических целей представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Расчет затрат на электроэнергию

Наименование оборудования	Время работы оборудования $t_{об}$, час	Потребляемая мощность $P_{об}$, кВт	Затраты $C_{эл.об.}$ руб.
Ультразвуковая ванна	6	0,05	1,735
Центрифуга	6	0,3	10,408
Сушильный шкаф	168	2,5	2428,440
Электрическая плитка нагревательная	138	0,6	478,750
Итого:			2919,333

4.4.7 Расчет затрат на научные и производственные командировки

Для выполнения работ был выполнен ряд командировок в Германию (г. Кёльн), где была выполнена большая часть исследования. Для этих целей было потрачено порядка 120 тысяч рублей.

4.4.8 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, почтовые отправления и размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{накл} = (\text{сумма статей } 1 \div 7) \cdot k_{нр}, \quad (14)$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Коэффициент накладных расходов можно принять равным 16%.

$$Z_{накл} = (8128,7 + 28731,5 + 95137,5 + 23989 + 2919,3 + 120000) \cdot 0,16 = 278906 \cdot 0,16 = 44625.$$

4.4.9 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Бюджет затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице 13.

Таблица 13 – Расчет бюджета затрат научно-технического исследования

Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
1. Материальные затраты НТИ	8128,7	Пункт 4.4.1
2. Затраты по заработной плате исполнителей исследования	95137,5	Пункт 4.4.3
3. Отчисления во внебюджетные фонды	28731,5	Пункт 4.4.4
4. Затраты на амортизационные расходы	23989	Пункт 4.4.5
5. Затраты на электроэнергию	2919,3	Пункт 4.4.6
6. Затраты на научные и производственные командировки	120000	Пункт 4.4.7
7. Накладные расходы	44625	16 % от суммы ст. 1-6
8. Бюджет затрат НТИ	323531	Сумма ст. 1-7

4.5 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Актуальным аспектом качества выполненного проекта является экономическая эффективность его реализации, т.е. соотношение обусловленного ей экономического результата (эффекта) и затрат на разработку проекта.

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (15)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (16)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Таблица 14 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Чистота полученного титаната бария	0,25	3	5	4
2. Продолжительность синтеза	0,15	2	5	4
3. Удобство метода получения	0,15	4	4	4
4. Энергосбережение	0,15	4	5	4
5. Надежность	0,10	4	5	4
6. Экологичность	0,20	5	5	3
Итого	1	3,67	4,83	3,83

Исполнение 2 соответствует данному проекту – получение титаната бария с использованием гидротермального синтеза.

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{испi}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{р-исп1}}{I_{финр}^{исп.1}}. \quad (17)$$

Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{ср}$):

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}}. \quad (18)$$

Таблица 15 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,80	1	0,88
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,67	4,83	3,83
3	Интегральный показатель эффективности	4,59	4,83	4,35
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,95	1	0,90

Из полученной таблицы можно сделать вывод, что текущий проект имеет большую эффективность по сравнению с аналогами, но также имеет свои недостатки.

Все расчеты проводились согласно методическому пособию [48].

Вывод по разделу

Исходя из полученных расчетов можно сделать вывод, что данная магистерская работа соответствует поставленной в проекте технической задаче с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

5 Социальная ответственность

Введение

Данная выпускная квалификационная работа посвящена получению титаната бария и исследованию его свойств. Титанат бария (BaTiO_3) получали методом двухстадийного гидротермального синтеза в автоклаве с фторопластовым вкладышем на базе лаборатории научно-исследовательского центра «Физическое материаловедение и композитные материалы» третьего корпуса Томского политехнического университета. Продукт первой стадии - титанат натрия был использован в качестве Ti-содержащего прекурсора на второй стадии синтеза. Продукты первой и второй стадии исследовали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония) с Cu-K α -излучением.

Целью данного раздела является выявление возможного вреда и опасностей, возникающих при выполнении экспериментальной части работы, а также мер по их устранению. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2018 - 2020 годы [49] гласит, что обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является одним из национальных приоритетов в целях сохранения человеческого капитала, улучшения условий и охраны труда, а также обеспечения промышленной и экологической безопасности. Исходя из данных условий, необходимо спланировать комплекс мероприятий, которые позволят обеспечить максимально безопасную работу в лаборатории, а также продумать последовательность действий при аварийной ситуации.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Основные правовые гарантии в части обеспечения производственной безопасности регламентирует Трудовой кодекс РФ (ТК РФ) [50].

Трудовой Кодекс РФ устанавливает права и обязанности работника и работодателя, регулирует вопросы охраны труда, профподготовки,

переподготовки и повышения квалификации, трудоустройства, социального партнерства. Закрепляются правила оплаты и нормирования труда, порядок разрешения трудовых споров.

Согласно ТК РФ, нормальная продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю. Сокращенная продолжительность рабочего времени устанавливается: для работников в возрасте до шестнадцати лет - не более 24 часов в неделю; для работников в возрасте от шестнадцати до восемнадцати лет - не более 35 часов в неделю; для работников, являющихся инвалидами I или II группы, - не более 35 часов в неделю; для работников, условия труда на рабочих местах которых по результатам специальной оценки условий труда отнесены к вредным условиям труда 3 или 4 степени или опасным условиям труда, - не более 36 часов в неделю. Продолжительность рабочего времени конкретного работника устанавливается трудовым договором на основании отраслевого (межотраслевого) соглашения и коллективного договора с учетом результатов специальной оценки условий труда.

Условия труда - совокупность факторов производственной среды и трудового процесса, оказывающих влияние на работоспособность и здоровье работника.

Безопасные условия труда - условия труда, при которых воздействие на работающих вредных и (или) опасных производственных факторов исключено либо уровни их воздействия не превышают установленных нормативов.

Работа в лаборатории относится ко второму классу условий труда (допустимые условия труда). Второй класс условий труда характеризуется воздействием на работника вредных и (или) опасных производственных факторов, уровни воздействия которых не превышают уровни, установленные нормативами (гигиеническими нормативами) условий труда, а измененное функциональное состояние организма работника восстанавливается во время регламентированного отдыха или к началу следующего рабочего дня [51].

Основная часть проводимых работ выполняется в положении стоя, так как существует необходимость передвижений от одного оборудования к

другому. В соответствии с ГОСТ 12.2.032-78 [52] рабочее место для выполнения работ стоя организуют при физической работе средней тяжести и тяжелой, а также при технологически обусловленной величине рабочей зоны, превышающей ее параметры при работе сидя. Конструкция, взаимное расположение элементов рабочего места (органы управления, средства отображения информации и т. д.) должны соответствовать антропометрическим, физиологическим и психологическим требованиям, а также характеру работы.

Рабочее место должно обеспечивать выполнение трудовых операций в пределах зоны досягаемости моторного поля. Зоны досягаемости моторного поля в вертикальной и горизонтальной плоскостях для средних размеров тела человека приведены на рисунках 10 и 11.

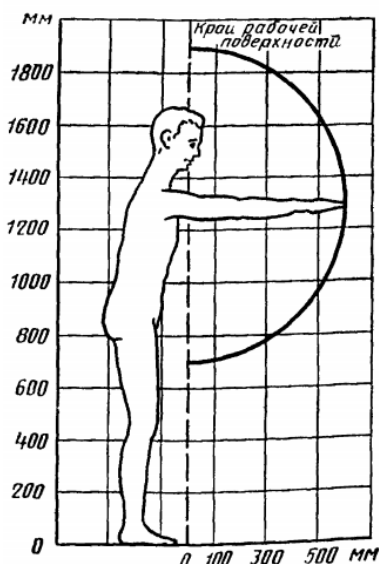


Рисунок 10 - Зона досягаемости моторного поля в вертикальной плоскости

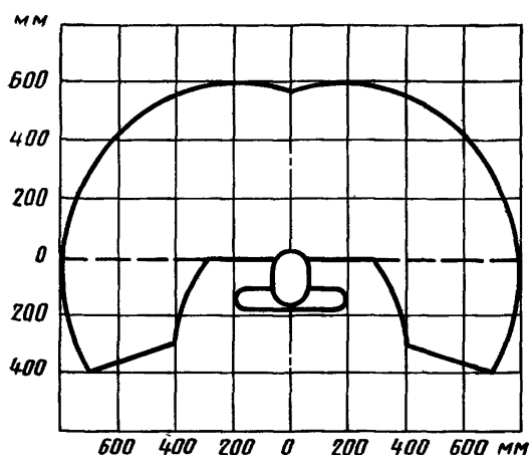


Рисунок 11 - Зона досягаемости моторного поля в горизонтальной плоскости

Правильное расположение и компоновка рабочего места, обеспечение удобной позы и свободы трудовых движений, использование оборудования, отвечающего требованиям эргономики и инженерной психологии, обеспечивают наиболее эффективный трудовой процесс, уменьшают утомляемость и предотвращают опасность возникновения профессиональных заболеваний.

5.2 Производственная безопасность

Условия труда, в которых проводится гидротермальный синтез титаната бария, в том числе оборудование и реагенты, с помощью которых осуществляется процесс, могут спровоцировать появление вредных и опасных факторов производства (ГОСТ 12.0.003–2015 «ССБТ. Опасные и вредные факторы. Классификация») [53]. Вредные производственные факторы могут привести к заболеваниям, в том числе усугубить уже имеющиеся. Опасные же производственные факторы приводят к травме, в том числе смертельной.

Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлен в таблице 16.

Таблица 16 - Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
1.Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений [54]
2.Повышенный уровень ультразвука		+	+	ГОСТ 12.1.001-89 Система стандартов безопасности труда. Ультразвук. Общие требования безопасности [55]
3.Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	+		СНиП 23-05-95* Естественное и искусственное освещение [56]

Продолжение таблицы 16

4.Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека		+	+	ГОСТ 12.1.038-82. ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов [57]
5.Нервно-психические перегрузки, монотонность трудового процесса	+	+	+	Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 №197-ФЗ (ред. от 09.03.2021) [50]

5.2.1 Отклонение показателей микроклимата в закрытом помещении

Санитарные правила устанавливают гигиенические требования к показателям микроклимата рабочих мест производственных помещений с учетом интенсивности энерготрат работающих, времени выполнения работы, периодов года и содержат требования к методам измерения и контроля микроклиматических условий.

Оптимальные микроклиматические условия установлены по критериям оптимального теплового и функционального состояния человека. Они обеспечивают общее и локальное ощущение теплового комфорта в течение 8-часовой рабочей смены при минимальном напряжении механизмов терморегуляции, не вызывают отклонений в состоянии здоровья, создают предпосылки для высокого уровня работоспособности и являются предпочтительными на рабочих местах.

Оптимальные параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать величинам, приведенным в таблице 17, применительно к выполнению работ в холодный и теплый периоды года.

Таблица 17 - Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений для данного вида работ

Период года	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	17-24	16-25	40-60	0,1-0,2
Тёплый	19-25	18-26	40-60	0,1-0,2

Допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 18 применительно к выполнению работ в холодный и теплый периоды года.

Таблица 18 - Допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений для данного вида работ

Период года	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	15,0-21,9	19,1-25,0	15-75	0,1-0,2
Тёплый	16,0-22,9	21,1-28,0	15-75	0,1-0,2

5.2.2 Повышенный уровень ультразвуковых колебаний (воздушного и контактного ультразвука)

Источником ультразвука в данной работе является ультразвуковая ванна «Сапфир» (Россия) (частота 35-40 кГц), в которой проводятся процессы растворения и гомогенизации растворов. Ультразвуковое оборудование должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.051-80 [58]. Запрещается непосредственный контакт работающих с рабочей поверхностью оборудования, жидкостью и обрабатываемыми деталями. Для исключения контакта с источниками ультразвука необходимо применять: дистанционное управление оборудованием; автоблокировку, т.е. автоматическое отключение оборудования при выполнении вспомогательных операций; приспособления для удержания источника ультразвука или обрабатываемой детали. Для защиты рук от возможного неблагоприятного воздействия контактного ультразвука необходимо применять две пары перчаток - резиновые (наружные) и

хлопчатобумажные (внутренние) или только хлопчатобумажные. Для защиты работающих от неблагоприятного воздействия воздушного ультразвука следует применять противошумы по ГОСТ 12.4.051-87 [59].

5.2.3 Недостаточная освещенность

Тип освещения лаборатории совмещенный, при котором недостаточное освещение дополняется искусственным.

Освещение нормируется СНиП 23-05-95* Естественное и искусственное освещение [56], согласно которому лаборатория относится к IV разряду по освещённости (работа со средней точностью), наименьший размер объекта различения свыше 0,5 – 1,0 мм. Потолок и стены в лаборатории имеют светлую окраску. Пол – тёмную. Контрастность – малая или средняя. Таким образом, правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое действие на человека и способствует повышению производительности труда.

Требования к освещению помещений промышленных предприятий (КЕО, нормируемая освещенность, допустимые сочетания показателей ослепленности и коэффициента пульсации освещенности) представлены в таблице 19.

Таблица 19 - Требования к освещению помещений промышленных предприятий

Характеристика зрительной работы	Искусственное освещение				Естественное освещение	Совмещенное освещение			
	Освещенность, лк			Сочетание нормируемых величин показателя ослепленности и коэффициента пульсации	КЕО, e_n , %				
	при системе комбинированн ого освещения		при системе общего освещения		при верхнем или комбинированном освещении	при боковом освещении	при верхнем или комбинированном освещении	при боковом освещении	
	всего	в том числе от общего							
						P	K_n , %		

Продолжение таблицы 19

Средней точности	400	200	200	40	20	4	1,5	2,4	0,9
---------------------	-----	-----	-----	----	----	---	-----	-----	-----

Расчет освещения производится согласно методическим указаниям [60].

Помещение имеет размеры: длина $A = 12$ м, ширина $B = 7$ м, высота $H = 3$ м. Высота рабочей поверхности $h_{rp} = 0,8$ м. Требуется создать освещенность $E = 200$ лк. Коэффициент отражения стен $R_c = 30$ %, потолка $R_{п} = 70$ %. Коэффициент запаса $k = 1,5$, коэффициент неравномерности $Z = 1,1$. Рассчитываем систему общего люминесцентного освещения.

Выбираем светильники типа ОД, $\lambda = 1,4$.

Приняв $h_c = 0,5$ м, определяем расчетную высоту:

$$h = H - h_c - h_{rp} = 3 - 0,5 - 0,8 = 1,7 \text{ м}; \quad (19)$$

Расстояние между светильниками:

$$L = 1,4 \cdot 1,7 = 2,4 \text{ м}; \quad (20)$$

Расстояние от крайнего ряда светильников до стены:

$$L/3 = 0,8 \text{ м}. \quad (21)$$

Определяем количество рядов светильников и количество светильников в ряду:

$$n_{\text{ряд}} = \frac{\left(B - \frac{2}{3} \cdot L\right)}{L} + 1 = \frac{\left(7 - \frac{2}{3} \cdot 2,4\right)}{2,4} + 1 \approx 3; \quad (22)$$

$$n_{\text{св}} = \frac{\left(A - \frac{2}{3} \cdot L\right)}{l_{\text{св}} + 0,5} = \frac{\left(12 - \frac{2}{3} \cdot 2,4\right)}{1,23 + 0,5} \approx 6. \quad (23)$$

Размещаем светильники типа ОД мощностью 40 Вт (с длиной 1,23 м) в три ряда. В каждом ряду по 6 светильников. Разрывы между светильниками = 50 см. Общее количество светильников $N = 6 \cdot 3 = 18$. Общее количество ламп: $18 \cdot 2 = 36$.

Изображаем в масштабе план помещения и размещения на нем светильников (рисунок 12).

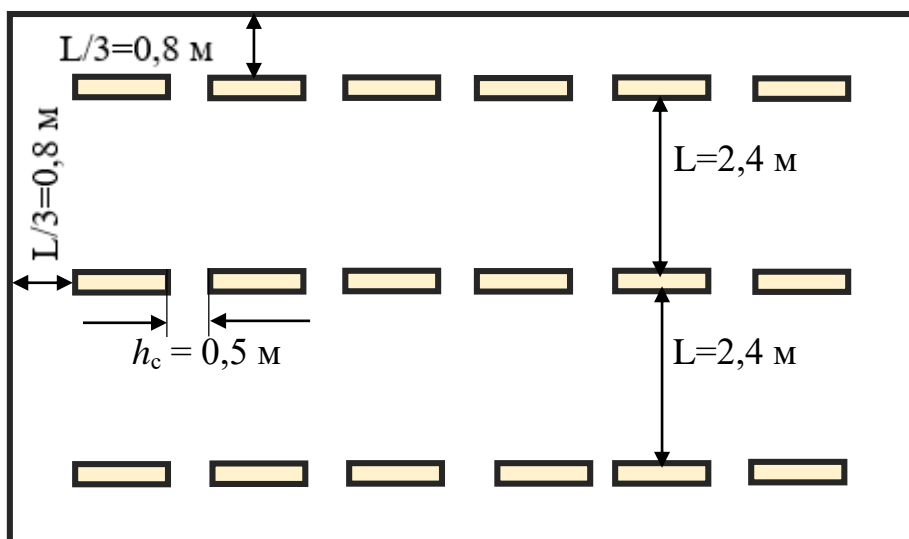


Рисунок 12 - План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

Находим индекс помещения $i = S / h(A+B) = 84 / (1,7(12+7)) = 2,6$.

Определяем коэффициент использования светового потока: $\eta = 0,61$.

Определяем потребный световой поток ламп в каждом из рядов:

$$\Phi = \frac{E_n \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N_{\text{л}} \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 84 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{36 \cdot 0,61} = 1893,4. \quad (24)$$

Подбираем ближайшую по значению Φ стандартную лампу – ЛТБ 30 Вт с потоком 2020 лм. Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{л.станд.}} - \Phi_{\text{л.расч.}}}{\Phi_{\text{л.станд.}}} \cdot 100\% \leq +20\%; \quad (25)$$

Получаем: $-10\% \leq 6,27\% \leq +20\%$.

Определяем электрическую мощность осветительной установки:

$$P = 36 \cdot 30 = 1080 \text{ Вт}. \quad (26)$$

По результатам расчетов можно сделать вывод, что помещение лаборатории, в котором проводится исследование, соответствует нормам освещённости на рабочих местах производственных помещений при искусственном освещении (по СНиП 23-05-95*) [60].

5.2.4 Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека

При выполнении данной работы широко используется электричество для питания автоклава, ультразвуковой ванны и электрической плитки, которое

может являться источником опасности. Поражение электрическим током может произойти при прикосновении к токоведущим частям, находящимся под напряжением, на которых остался заряд или появилось напряжение.

Согласно ГОСТ 12.1.038-82 [57], напряжения прикосновения и токи, протекающие через тело человека при нормальном (неаварийном) режиме электроустановки, не должны превышать значений, указанных в таблице 20.

Таблица 20 – Допустимые напряжения прикосновения и токи

Род тока	U, В	I, мА
	Не более	
Переменный, 50 Гц	2,0	0,3
Переменный, 400 Гц	3,0	0,4
Постоянный	8,0	1,0

Мерами защиты от воздействия электрического тока являются изолирующие устройства и покрытия, устройства защитного заземления, устройства автоматического отключения, предохранительные устройства.

5.2.5 Нервно-психические перегрузки, монотонность трудового процесса

Вид нагрузок, необходимый для выполнения данной работы, связан с выполнением работ преимущественно в положении стоя (взвешивание компонентов, смешение, работа с автоклавом и центрифугой, операции промывки). Физические перегрузки влияют на человеческий организм отрицательно. При ограниченной двигательной активности может возникнуть гиподинамия – нарушение функций организма (опорно-двигательного аппарата, кровообращения, дыхания, пищеварения и др.). Профилактика гиподинамии предусматривает исключение статической работы, постоянное изменение рабочей позы, проведение производственной гимнастики с рациональным комплексом физических упражнений и т.п. Организация комнат психологической разгрузки способствует снижению усталости и повышению производительности труда работающих, улучшает их настроение, что, в

конечном счете, способствует сохранению их работоспособности и обеспечению охраны труда.

Монотонность труда – длительная операция, состоящая из однообразных циклов (взвешивание компонентов, операции промывки). Основные меры по уменьшению влияния монотонности на человека:

- смена рода деятельности;
- оптимальные режимы труда и отдыха в течение рабочего дня (рабочей смены), например, назначать короткие дополнительные перерывы для отдыха;
- свободное время должно быть временем активного отдыха.

5.3 Экологическая безопасность

Защита селитебной зоны

Особых требований защиты к зданию, технологическому процессу и оборудованию, кроме поддержания чистоты рабочего места и работы вентиляции для очистки воздуха от пыли, при выполнении данной работы не предъявляется. В санитарно-защитной зоне нет необходимости.

Защита атмосферы

В процессе получения титаната бария не используются летучие вещества, способные нанести вред атмосфере. Однако, основной мерой борьбы с загрязнением атмосферы является строгий контроль выбросов вредных веществ. Необходима постепенная замена токсичных исходных растворителей на нетоксичные, переход на замкнутые циклы, совершенствование методов газоочистки. Защитить воздушный бассейн от пыли можно с помощью применения эффективных очистных аппаратов или посредством местных отсосов вытяжкой вентиляционной системы с последующей конденсацией из воздуха в аппаратах.

Защита гидросферы

В ходе выполнения выпускной работы компоненты взвешивались в сухом виде, затем приготавливались растворы. Полученное конечное вещество промывалось на центрифуге дистиллированной водой, отработанная вода

отправлялась в специальный слив, впоследствии проходила очистку и утилизировалась.

Защита литосферы

При выполнении работы твердые отходы, способные причинить вред литосфере, отсутствуют. Конечное соединение - титанат бария подвергается дальнейшей обработке с получением пьезоэлектрической керамики.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Использование в ходе работы электрического оборудования, а также сушильных шкафов, создает вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций техногенного характера, таких как возгорание или взрыв. Наиболее частыми причинами ЧС подобного рода могут являться нарушения правил пожарной безопасности; неисправность электрооборудования, электросетей и нарушение электротехнических правил; самовозгорание, статическое электричество, грозовые разряды; неудовлетворительная постановка инструктажа, недостаточная дисциплина. Для предупреждения возникновения ЧС подобного рода необходимо осуществление ряда предупреждающих мер:

- 1) Перед работой с оборудованием, являющимся потенциальным источником чрезвычайной ситуации, работник обязан пройти инструктаж по технике безопасности.
- 2) Установка не должна загрождать пути эвакуации в случае чрезвычайных ситуаций и закрывать собой предупредительные знаки и сигналы.
- 3) Около каждой установки должен быть автомат аварийного отключения электроэнергии, а в электрической цепи присутствовать устройство защитного отключения.
- 4) При повреждении изоляции соединительных проводов возможно возгорание проводки, поэтому рядом с оборудованием должен находиться исправный огнетушитель.

В случае возгорания, возникновения пожара или взрыва необходимо немедленно прекратить работы в помещении и принять меры по устранению чрезвычайной ситуации. По возможности необходимо обесточить всё

оборудование в лаборатории при помощи общего рубильника. В случае, если пожар не распространился по помещению, необходимо использовать огнетушитель для своевременного тушения загоревшегося оборудования или участка электросети. При необходимости нужно обеспечить эвакуацию людей в безопасное место, а также использовать кнопку пожарной сигнализации. Также в лаборатории находится аптечка с медикаментами для оказания пострадавшим первой медицинской помощи.

Вывод по разделу

В ходе написания раздела ВКР «Социальная ответственность» были рассмотрены вредные и опасные факторы, которым может быть подвержен персонал при выполнении работ по получению и исследованию свойств титаната бария. Исходя из этого, были приняты технические и организационные решения по предотвращению и ликвидации возможных ЧС, а также спланированы природоохранные мероприятия, достаточные для соблюдения экологической безопасности.

Выполнение исследовательской работы никаким образом не влияет на экологическую безопасность. Однако, необходимо соблюдать элементарную технику безопасности, которую изучают при первичных инструктажах в лабораториях. При внедрении данной исследовательской работы на производстве необходимо учитывать, что получаемые образцы экологически безопасны, а рабочее место полностью соответствует нормативно-технической документации.

Заключение

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы был исследован механизм формирования нано- и микроструктур BaTiO_3 с использованием гидротермального синтеза и прекурсора титаната натрия в виде нано- и микростержней.

Установлено, что ионный обмен при гидротермальном синтезе приводит к морфологическому и структурному превращению нановолокон/микростержней-предшественников титаната натрия в тетрагональную фазу BaTiO_3 . В результате варьирования параметров гидротермальной обработки реакции ионного обмена позволили синтезировать микростержни BaTiO_3 с наночастицами на поверхности и/или агломератами наночастиц.

Рентгеноструктурный анализ показал, что BaTiO_3 является основной фазой во всех синтезированных образцах, однако при более низкой щелочности (0,025 M) и температуре (160 °C) обнаружено высокое содержание побочных продуктов и примесей (около 50 %).

Повышение щелочности и температуры позволяет повысить чистоту получаемого BaTiO_3 . В свою очередь, увеличение времени гидротермальной обработки до 6 ч при 210 °C позволяет установить формирование тетрагональной фазы по результатам рамановской спектроскопии. При времени синтеза 45 или 90 мин была обнаружена смесь кубической и тетрагональной фаз.

Таким образом, в зависимости от области применения, морфология микростержней, нановолокон, наночастиц и агрегатов частиц BaTiO_3 с тетрагональной структурой может регулироваться индивидуально путем изменения температуры, времени и щелочности при гидротермальном синтезе с использованием микро- и наностержней титаната натрия в качестве прекурсоров [10].

Список использованных источников:

1. B. Jiang, J. Iocozzia, L. Zhao, H. Zhang, Y.-W. Harn, Y. Chen, Z. Lin Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties *Chem. Soc. Rev.*, 48 (2019), pp. 1194-1228
2. Y. Cao, K. Zhu, Q. Wu, Q. Gu, J. Qiu Hydrothermally synthesized barium titanate nanostructures from $K_2Ti_4O_9$ precursors: morphology evolution and its growth mechanism *Mater. Res. Bull.*, 57 (2014), pp. 162-169
3. Y.V. Kolen'ko, K.A. Kovnir, A.I. Gavrilov, A.V. Garshev, J. Frantti, O.I. Lebedev, M. Yoshimura Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide *J. Phys. Chem. B*, 110 (9) (2006), pp. 4030-4038
4. M. Shirpour, J. Cabana, M. Doeff New materials based on a layered sodium titanate for dual electrochemical Na and Li intercalation systems *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013), pp. 2538-2547
5. I. Andrusenko, E. Mugnaioli, T.E. Gorelik, D. Koll, M. Panthöfer, W. Tremel, U. Kolb Structure analysis of titanate nanorods by automated electron diffraction tomography *Acta Crystallogr.*, B67 (2011), pp. 218-225
6. F. Maxim, P.M. Vilarinho, P. Ferreira, I.M. Reaney, I. Levin Kinetic study of the static hydrothermal synthesis of $BaTiO_3$ using titanate nanotubes precursors *Cryst. Growth Des.*, 11 (8) (2011), pp. 3358-3365
7. H. Tang, Y. Lin, H.A. Sodano Synthesis of high aspect ratio $BaTiO_3$ nanowires for high energy density nanocomposite capacitors *Advanced Energy Materials*, 3 (4) (2012), pp. 451-456
8. N. Bao, L. Shen, A. Gupta, A. Tatarenko, G. Srinivasan, K. Yanagisawa Size-controlled one-dimensional monocrystalline $BaTiO_3$ nanostructures *Appl. Phys. Lett.*, 94 (25) (2009), Article 253109

9. C.K. Jeong, C. Baek, A.I. Kingon, K.-I. Park, S.-H. Kim Lead-free perovskite nanowire-employed piezopolymer for highly efficient flexible nanocomposite energy harvester *Small*, 14 (19) (2018), Article 1704022
10. Surmenev R. A. et al. Hydrothermal synthesis of barium titanate nano/microrods and particle agglomerates using a sodium titanate precursor // *Ceramics International*. – 2021. – Т. 47. – №. 7. – С. 8904-8914.
11. Grendal O. G. et al. Facile low temperature hydrothermal synthesis of BaTiO₃ nanoparticles studied by in situ X-ray diffraction // *Crystals*. – 2018. – Т. 8. – №. 6. – С. 253
12. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / Т. Г. Волова, Е. И. Шишацкая, П. В. Миронов. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009.
13. Свирская С.Н. Пьезокерамическое материаловедение: учебное пособие. - Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 2009. – 82 с.
14. Ismail F. A. et al. Dielectric and microstructural properties of BaTiO₃ and Ba_{0.9925}Er_{0.0075}TiO₃ ceramics // *EPJ Web of Conferences*. – EDP Sciences, 2017. – Т. 162. – С. 01051.
15. G.-T. Hwang, M. Byun, C.K. Jeong, K.J. Lee, Flexible piezoelectric thin-film energy harvesters and nanosensors for biomedical applications, *Adv. Healthcare Mater.* 4 (2014) 646–658.
16. P. Bingger, J. Fiala, A. Seifert, N. Weber, A. Moser, F. Goldschmidtboeing, K. Foerster, C. Heilmann, F. Beyersdorf, P. Woias, H. Zappe, Implantable multi sensor system for in vivo monitoring of cardiovascular parameters, *Transducers 2009-2009 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, Denver, USA, 2009, pp. 1469–1472.
17. C. Dagdeviren, B.D. Yang, Y. Su, P.L. Tran, P. Joe, E. Anderson, J. Xia, V. Doraiswamy, B. Dehdashti, X. Feng, B. Lu, R. Poston, Z. Khalpey, R. Ghaffari, Y. Huang, M.J. Slepian, J.A. Rogers, Conformal piezoelectric energy harvesting

- and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm, PNAS 5 (2014) 1927–1932.
- 18.A. Marino, G.G. Genchi, E. Sinibaldi, G. Ciofani, Piezoelectric effects of materials on bio-interfaces, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 17663–17680.
 - 19.Khomyakova E. et al. On the formation mechanism of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ thin films by aqueous chemical solution deposition //Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – T. 40. – №. 15. – C. 5376-5383.
 - 20.S.O. Kang et al. Synthesis of single-crystal barium titanate nanorods transformed from potassium titanate nanostructures Mater. Res. Bull. (2008)
 - 21.J. Zhao et al. Synthesis of thin films of barium titanate and barium strontium titanate nanotubes on titanium substrates Mater. Lett. (2005)
 - 22.K.J. Zhu et al. Effect of washing of barium titanate powders synthesized by hydrothermal method on their sinterability and piezoelectric properties Ceram. Int. (2009)
 - 23.J.J. Urban et al. Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate J. Am. Chem. Soc. (2002)
 - 24.B.A. Hernandez et al. Sol–gel template synthesis and characterization of BaTiO_3 and PbTiO_3 Chem. Mater. (2002)
 - 25.S.J. Limmer et al. Template-based growth of various oxide nanorods by sol–gel electrophoresis Adv. Funct. Mater. (2002)
 - 26.Y. Mao et al. Large-scale synthesis of single-crystalline perovskite nanostructures J. Am. Chem. Soc. (2003)
 - 27.K.C. Huang et al. Morphology-controlled synthesis of barium titanate nanostructures Inorg. Chem. (2009)
 - 28.M.T. Buscaglia et al. Ferroelectric BaTiO_3 nanowires by a topochemical solid-state reaction Chem. Mater. (2009)
 - 29.M.T. Buscaglia et al. Large-scale synthesis of single-crystalline perovskite nanostructures J. Am. Chem. Soc. (2003)

30. Cao Y. et al. Hydrothermally synthesized barium titanate nanostructures from $K_2Ti_4O_9$ precursors: morphology evolution and its growth mechanism //Materials research bulletin. – 2014. – T. 57. – C. 162-169.
31. Villafuerte-Castrejón M. E. et al. Towards lead-free piezoceramics: Facing a synthesis challenge //Materials. – 2016. – T. 9. – №. 1. – C. 21.
32. Yang G., Park S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review //Materials. – 2019. – T. 12. – №. 7. – C. 1177.
33. Y. Li, X.P. Gao, G.R. Li, G.L. Pan, T.Y. Yan, H.Y. Zhu Titanate nanofiber reactivity: fabrication of $MTiO_3$ ($M = Ca, Sr, \text{ and } Ba$) perovskite oxides J. Phys. Chem. C, 113 (11) (2009), pp. 4386-4394
34. S.-O. Kang, B.H. Park, Y.-I. Kim Growth mechanism of shape-controlled barium titanate nanostructures through soft chemical reaction Cryst. Growth Des., 8 (9) (2008), pp. 3180-3186
35. N. Bao, L. Shen, G. Srinivasan, K. Yanagisawa, A. Gupta Shape-controlled monocrystalline ferroelectric barium titanate nanostructures: from nanotubes and nanowires to ordered nanostructures J. Phys. Chem. C, 112 (23) (2008), pp. 8634-8642
36. Gao Z. et al. Superior electromagnetic properties obtained by enhanced resistivity on multiferroic barium titanate and hexaferrite di-phase composite ceramics //Ceramics International. – 2017. – T. 43. – C. S85-S91.
37. Kaya İ. C., Kalem V., Akyildiz H. Hydrothermal synthesis of pseudocubic $BaTiO_3$ nanoparticles using TiO_2 nanofibers: Study on photocatalytic and dielectric properties //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2019. – T. 16. – №. 4. – C. 1557-1569.
38. Xu T., Wang C. A. Effect of two-step sintering on micro-honeycomb $BaTiO_3$ ceramics prepared by freeze-casting process //Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – T. 36. – №. 10. – C. 2647-2652.
39. Sun, W.; Pang, Y.; Li, J.; Ao, W. Particle Coarsening II: Growth Kinetics of Hydrothermal $BaTiO_3$. Chem. Mater. 2007, 19, 1772–1779.

40. Inada, M.; Enomoto, N.; Hayashi, K.; Hojo, J.; Komarneni, S. Facile synthesis of nanorods of tetragonal barium titanate using ethylene glycol. *Ceram. Int.* 2015, 41, 5581–5587.
41. Cai, W.; Rao, T.; Wang, A.; Hu, J.; Wang, J.; Zhong, J.; Xiang, W. A simple and controllable hydrothermal route for the synthesis of monodispersed cube-like barium titanate nanocrystals. *Ceram. Int.* 2015, 41, 4514–4522.
42. Dutta, P.K.; Gregg, J.R. Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate (BaTiO_3). *Chem. Mater.* 1992, 4, 843–846.
43. Li J. et al. Synthesis of highly disperse tetragonal BaTiO_3 nanoparticles with core-shell by a hydrothermal method // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2017. – Т. 5. – №. 4. – С. 444-451.
44. Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO_3 Part I—isolated particles and aggregates *J. Raman Spectrosc.: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 38 (10) (2007), pp. 1288-1299
45. M. Özen, M. Mertens, F. Snijkers, P. Cool Hydrothermal synthesis and formation mechanism of tetragonal barium titanate in a highly concentrated alkaline solution *Ceramics International*, 42 (9) (2016), pp. 10967-10975
46. P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita, M. Rękas Structural properties of Li_2CO_3 – BaCO_3 system derived from IR and Raman spectroscopy *J. Mol. Struct.*, 596 (1–3) (2001), pp. 151-156
47. Юрасов Ю. И. Прогнозирование свойств бессвинцовых пьезокерамик и модификация конструкции вибродатчиков на основе свинецсодержащих композиций/ Ю.И. Юрасов, А.В. Назаренко, А.В. Павленко, И.А. Вербенко // *Наука Юга России*. – 2017. – Т. 13. – № 4. – С. 23-31.
48. Гаврикова Н.А., Тухватулина Л.Р., Видяев И.Г., Серикова Г.Н., Шаповалова Н.В. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие: Томский

- политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.
49. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2018 - 2020 годы.
50. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 №197-ФЗ (ред. от 09.03.2021).
51. Федеральный закон от 28.12.2013 N 426-ФЗ (ред. от 30.12.2020) "О специальной оценке условий труда" (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.01.2021).
52. ГОСТ 12.2.032-78. Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.
53. ГОСТ 12.0.003–2015 ССБТ. Опасные и вредные факторы. Классификация.
54. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
55. ГОСТ 12.1.001-89 Система стандартов безопасности труда. Ультразвук. Общие требования безопасности.
56. СНиП 23-05-95* Естественное и искусственное освещение.
57. ГОСТ 12.1.038-82. ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов.
58. ГОСТ 12.2.051-80. Государственный стандарт Союза ССР. Система стандартов безопасности труда. Оборудование технологическое ультразвуковое. Требования безопасности.
59. ГОСТ 12.4.051-87. Средства индивидуальной защиты органов слуха.
60. Методические указания "Расчет искусственного освещения":
[Электронный ресурс]: URL:
https://stud.lms.tpu.ru/pluginfile.php/1246027/mod_resource/content/1/MY%20Расчет%20искусственного%20освещения.pdf дата обращения
(25.03.2021).

Приложение А

1 Literature review

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ91	Сапожникова Анастасия Сергеевна		

Консультант ИШХБМТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Директор НИЦ ФМКМ ИШХБМТ	Сурменев Роман Анатольевич	д.т.н., доцент		

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы базовой инженерной подготовки:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ ШБИП	Кобзева Надежда Александровна	к.п.н.		

1 Literature review

Ferroelectric materials are critical to the modern technological society and nanostructured ferroelectric materials are important for the downscaling of devices. Therefore, the controlled and reproducible synthesis of these materials is of great importance. Hydrothermal synthesis is a well-established synthesis route with a large parameter space for optimization, but full use and control requires a better understanding of the mechanisms of nucleation and growth [11].

1.1 Barium titanate (BaTiO_3)

Lead ceramics of composition $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ have the highest piezoelectric characteristics, but their use is severely limited due to toxicity from lead. Therefore, a lot of research has been done on lead-free alternatives. The most successful alternative has been found to be a ceramic based on barium titanate (BaTiO_3). Positive results are shown when using this ceramic in bone implants: the studies have confirmed the improvement in the growth of osteoblasts due to the inclusion of piezoelectric elements BaTiO_3 in the composition of the implant [11]. Thus, based on barium titanate, lead-free piezoelectric ceramics are obtained, which at the moment is the best alternative to lead ceramics.

Many studies have been conducted on lead-free alternatives, taking into account the restrictions on the use of lead ceramics with the composition $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ due to their lead toxicity.

1.1.1 Structure and properties

BaTiO_3 has been of technological interest for many years due to its ferroelectric properties below 125 °C (non-volatile ferroelectric memories), piezo- and pyroelectricity (sonar, detectors, bone implants), and high dielectric constant and low dielectric loss (capacitors, thermistors, transducers) [11].

The main characteristics of ceramics based on barium titanate, are biocompatibility, high hardness, insulating properties of heat and electricity, thermal and corrosion resistance. An important property of all ceramic materials is resistance to high (over 500 °C) temperatures. In addition, barium titanate ceramics have the highest piezoelectric constant d_{33} for pure lead-free ceramics.

Among the disadvantages of restricting the use of ceramics, for example, in medicine, is its fragility and brittleness.

Barium titanate has several modifications. In the paraelectric state, it has a cubic structure of the ABO_3 perovskite type. The unit cell of the perovskite lattice is shown in Figure 1.

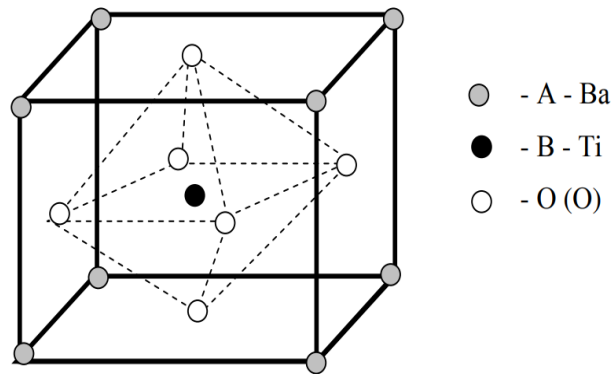


Figure 1 - Crystal cell of $BaTiO_3$

At the center of the cube there is a Ti atom, at the vertices there are Ba atoms, and in the center of each face there are O atoms. With this arrangement of atoms in the unit cell, the “center of gravity” of positive and negative charges coincides, and the cell dipole moment is zero. This phase is a non-polar phase. There are no “ready” dipole moments in the paraelectric phase in $BaTiO_3$. At a temperature slightly above $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a phase transition occurs in $BaTiO_3$, and the structure becomes tetragonal. The tetragonal unit cell results from the distortion of the cubic cell: one edge of the cube is lengthened and becomes the tetragonal axis; the other two ribs are cut but remain equal in size. This distortion of the cubic cell is shown schematically in Figure 2 (b).

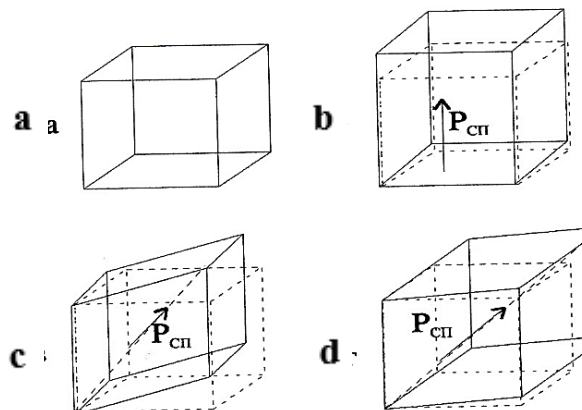


Figure 2 - Unit cells of the four phases of the $BaTiO_3$ crystal.

a) cubic, stable above 120 °C, b) tetragonal, stable between 120 °C and 5 °C, c) rhombic, stable between 5 °C and -90 °C, d) rhombohedral, stable below -90 °C

The titanium atom in this structure has two equilibrium positions along the tetragonal axis. This determines the appearance of the dipole moment of the unit cell. The polar direction is thus parallel to one or another of the edges of the cubic cell. Therefore, in the tetragonal phase, six directions of polarization are possible [13].

1.1.2 Application of barium titanate

Nowadays BaTiO₃ offers a wide range of applications such as capacitors, sensors, actuators, power transmission devices, memory devices and high energy storage devices [13]. The absence of volatile components in the formulation of barium titanate during firing makes this material also widespread in technology [14].

In addition, barium titanate is non-cytotoxic. This fact makes it an ideal candidate for biomedical applications, including *in vivo* implants, implantable pressure transducers, and hearing aid implants [15,16]. Also, piezoelectric devices can provide energy collection from organs, creating autonomous pacemakers [17], and tissue regeneration using remote non-invasive stimulation [18]. These applications *in vivo* require miniature thin-film components [19].

1.1.3 Methods for obtaining barium titanate

Barium titanate with a perovskite structure, and especially with a one-dimensional nanostructure, is one of the most attractive materials due to its unique properties and extremely wide application. There are the following synthesis methods of one-dimensional nanostructured BaTiO₃:

- thermolysis [20];
- sol-gel deposition [21,22];
- salt melt [23,24];
- calcining [25,26,27];
- hydrothermal method [28,29].

Among these methods, hydrothermal synthesis is considered the most promising due to its low cost, environmental friendliness, and is widely used by many researchers for the production of BaTiO₃ [30].

1.2 Obtaining barium titanate using hydrothermal synthesis

Nanostructured ferroelectric materials are important for the further development of electronics and information technology. To meet demand, it is necessary to develop cheap, controlled, scalable, environmentally friendly, simple and repeatable production routes. Wet chemical methods [31], such as hydrothermal synthesis, are some of the most promising [11]. They find application in many fields, such as piezoelectric, ferroelectric, and also ceramic powders and oxide films [32].

In addition, hydrothermal synthesis is considered a promising method for obtaining one-dimensional perovskites in connection with the possibility of controlling ion-exchange processes in layered precursor structures [2]. This mechanism assumes that at the first stage of synthesis, the structure of the precursor undergoes only ion exchange, transforming into BaTiO_3 , while retaining the primary morphology of "nanowhiskers". After that, it passes into the so-called nano-maces and, finally, into nanoaggregates of individual isotropic BaTiO_3 particles. The higher the reaction temperature, the lower the alkalinity required to complete this process. The resulting product BaTiO_3 is described as monocrystalline, although the proposed mechanism assumes its polycrystalline formation [10].

On the other hand, studies published in other works [33–35] assert that neither layered titanate structures in general, nor nanotubes in particular, can act as templates for the one-dimensional growth of BaTiO_3 [6].

It was also reported about the high sensitivity of the morphology and phase composition of the obtained BaTiO_3 to the conditions of hydrothermal synthesis and precursors [1,33,35].

Thus, a possible mechanism for the transformation of the precursor was proposed. This mechanism depends on what phase of BaTiO_3 is formed at the interface between the titanate nanotube - aqueous medium phases. The result is based on the local dissolution and hydrolysis of titanium particles, as well as the subsequent local decrease in pH, which is critical for the formation of BaTiO_3 . With a longer reaction time, complete dissolution of titanium nanotubes can occur with subsequent homogeneous nucleation of BaTiO_3 [10].

There are a lot of different articles, where hydrothermal synthesis is a method for producing barium titanate. Authors of studies often vary the conditions of synthesis, order, duration and precursors. For example, in article [36], barium titanate powder was obtained by microwave hydrothermal synthesis. For this, barium chloride (dihydrate) was dissolved in distilled water. Titanium chloride (4) was added dropwise to the resulting solution, stirred, and sodium hydroxide was added without stopping stirring. Heated at 180 degrees for 30 minutes. The resulting precipitate was washed with water until neutral pH.

Another article [37] describes the preparation of barium titanate by hydrothermal synthesis from titanium oxide and barium hydroxide (octahydrate) at 200 degrees for 24 hours.

In [38], ceramics were obtained from a suspension of a hydrothermally synthesized BaTiO_3 nanopowder with a particle size of 100 nm.

In the article [11], barium titanate samples were obtained as a result of the reaction between the TiO_2 precursor in the form of nanofibers obtained by the electrospinning method and $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (98% purity) in a conventional hydrothermal system at a temperature of 200 °C for 24 hours. Different initial atomic ratios of Ba to Ti (from 1/1 to 6/1) were used in this experiment to study the effect of the amount of Ba^{2+} on the transformation. Thus, a series of synthesis solutions were prepared with different initial Ba to Ti atomic ratios (i.e. 1/1, 2/1, 4/1 and 6/1). To start the synthesis, the corresponding amount of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 120 ml of hot deionized water. Meanwhile, 1.0 g of KOH was dissolved in 30 ml of deionized water at room temperature. Then these solutions were poured onto TiO_2 nanofibers, which were loaded into a hydrothermal unit. After loading, the unit was heated to the desired synthesis temperature. In each experiment, the precipitated samples were collected by centrifugation and washed with 1 M formic acid or hot distilled water. Acid and water washing was performed to remove BaCO_3 and other possible contaminants. After the washing step, the BaTiO_3 samples were placed in an oven and dried at 80 °C.

In [30] BaTiO₃ nanostructures were obtained by replacing K⁺ with Ba²⁺ by high-temperature mixing under hydrothermal conditions. In this study, the synthesis was carried out in an autoclave with two separate chambers lined with teflon. This method avoids the formation of an intermediate phase during heating under hydrothermal conditions. The crystallinity of the resulting powders can also be increased to improve the properties of the final products.

Methodology: one of the chambers was filled with 0.2 g of pre-prepared precursors of K₂Ti₄O₉, and the other chamber was added with various amounts of Ba(OH)₂ · 8H₂O to adjust the alkalinity in the range of 0.1–0.8 M. Then both chambers were placed in 5 ml of deionized water, and the mixtures of each chamber were subjected to vigorous stirring for 30 minutes. The hydrothermal reaction was carried out at 80, 120, 160 and 200 °C for different durations. The autoclave filling rate was maintained at about 60%. After hydrothermal treatment, the autoclave was naturally cooled to room temperature, and the filtered products were washed sequentially several times with distilled water and ethanol, and then dried overnight at 60 °C [30].

Other sources reported the preparation of barium titanate structures of various sizes and morphologies, including spherical nanoparticles [39], rods [40], and cubes [41]. Dutta and Gregg [42] reported hydrothermal synthesis with the production of particles of 0.2–1 µm after the duration of the hydrothermal reaction of 24 hours or longer. Particles of TiO₂ (anatase) and BaCl₂ or Ba(OH)₂ in water with NaOH as a mineralizer were used as precursors. In [41], a synthesis was described using n-butoxide Ba(NO₃)₂ and titanium (IV) in a mixture of water – 1-butanol with KOH as a mineralizer. Reactions at 135 °C for 16 hours gave cubic barium titanate particles about 10 nm in size.

The nanoparticle size can be controlled using the Ba: Ti ratio in the precursor solution. Lee et al. [43] used BaCl₂ and TiCl₄ in a water – ethanol mixture with KOH as a mineralizer and obtained spherical nanoparticles after reaction at 230 °C for 12 hours [11].